



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월13일
(11) 등록번호 10-2143963
(24) 등록일자 2020년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 3/08 (2006.01) H01B 3/30 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/02 (2013.01)
H01B 13/0026 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7028001(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년06월20일
심사청구일자 2019년09월24일
(85) 번역문제출일자 2019년09월24일
(65) 공개번호 10-2019-0112187
(43) 공개일자 2019년10월02일
(62) 원출원 특허 10-2015-7001771
원출원일자(국제) 2013년06월20일
심사청구일자 2017년12월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/046866
(87) 국제공개번호 WO 2013/192437
국제공개일자 2013년12월27일
(30) 우선권주장
13/530,822 2012년06월22일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120030407 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
시쓰리나노 인크
미국, 캘리포니아 94545, 헤이워드, 트러스트 웨이 3988
(72) 발명자
비르카, 에이제이
미국, 캘리포니아 94041, 마운틴뷰, 빌라 스트리트 #368 1600
리, 잉-시
미국, 캘리포니아 94539, 프리몬트, 마리노 웨이 40634
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김애라

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이정운

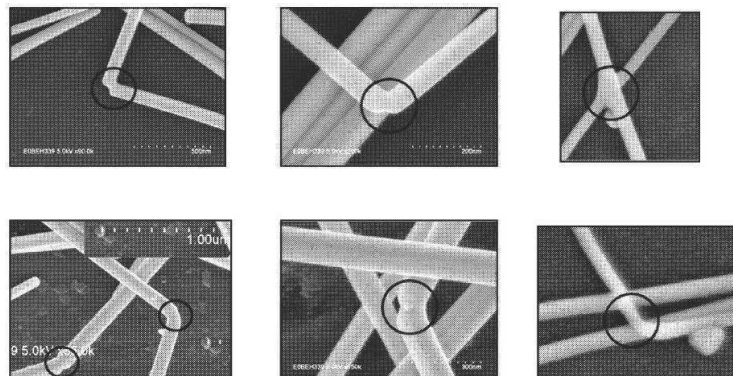
(54) 발명의 명칭 금속 나노 구조 네트워크 및 투명 전도성 물질

(57) 요약

기판에 코팅된 은 나노와이어와 같은 금속 나노와이어는 충분한 투명도를 유지하며 향상된 전도성을 가진 융합 금속 나노와이어 네트워크를 형성하기 위해 융합되었다. 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크로부터 형성된 재료는 가시광선에 대해 약 85% 이상의 투과도 및 최대 약 100 Ohms/square 이하의 시트 저항 또는 가시광선에 대해

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



약 90% 이상의 투과도 및 최대 약 250 Ohms/square 이하의 시트 저항을 가질 수 있다. 바람직한 투명도를 유지하는 것 외에, 상기 소결 금속 나노와이어 네트워크로부터 형성된 재료는 최대 0.5 이하의 헤이즈를 가질 수 있다. 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크의 형성 방법이 개시되는데 다양한 용제에 짧은 시간 동안 노출시키는 것과 관련된다. 얻어진 소결체 네트워크는 메탈 할라이드가 셀을 형성하는 코어-셀 구조를 가질 수 있다. 이에 더하여, 높은 전도성을 가진 소결 금속 나노와이어 네트워크 부분 및 낮은 전도성을 가진 비소결 금속 나노와이어 부분을 갖는 패턴화된 구조를 형성하기 위한 효과적인 방법을 제공한다. 이에 대응하는 패턴화된 필름 또한 개시된다. 필름을 형성했을 때, 상기 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 재료는 낮은 시트 저항을 보인다. 이와 동시에 낮은 헤이즈와 함께 바람직하게 높은 레벨의 광 투과도를 보이인다. 따라서 상기 재료는 투명 전극, 터치센서 및 다른 전자/광학 기기 제조에 적합할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01B 3/08 (2013.01)

H01B 3/305 (2013.01)

H01B 3/306 (2013.01)

H01B 5/14 (2020.05)

(72) 발명자

양, 시치양

미국, 캘리포니아 94560, 뉴어크, 아파트먼트 114,
매그놀리아 스트리트 37091

르미유, 멜버른, 씨.

미국, 캘리포니아 95128, 산 호세, 빌라 센트리 웨
이 604

(56) 선행기술조사문헌

US20090196788 A1*

JP2012207223 A

JP2012216535 A

KR1020120061487 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

61/684,409 2012년08월17일 미국(US)

13/664,159 2012년10월30일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

용매, 0.01중량% 이상의 금속 나노와이어 및 1 mM 내지 50 mM의 할라이드 음이온을 포함하며, 상기 용매가 물을 포함하는 전구체 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.025 내지 2중량%의 금속 나노와이어를 포함하는 것인 전구체 잉크.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 mM 내지 10 mM의 할라이드 음이온을 포함하는 것인 전구체 잉크.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노와이어는 은 나노와이어인 것인 전구체 잉크.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 은 나노와이어는 75nm 이하의 평균직경 및 5마이크론 이상의 길이를 갖는 것인 전구체 잉크.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용매가 알코올을 더 포함하는 것인 전구체 잉크.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항의 전구체 잉크를 증착하는 단계; 및
증착된 잉크를 건조시켜 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 투명 도전막 제조 방법.

청구항 9

제8항의 방법으로 형성된 투명 도전막 및 상기 막이 지지되는 기판을 포함하며, 상기 막은 금속 코어 상에 1나노미터(nm) 내지 10나노미터(nm)의 평균 두께를 갖는 메탈 할라이드 셀층을 갖는 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 것인 물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 융합 은 나노와이어를 포함하는 것인 물질.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 막은 90% 이상의 가시광 투과도를 갖는 것인 물질.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 막은 200 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는 것인 물질.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크에 포함된 상기 금속 나노와이어는 75nm 이하의 평균 직경

및 5마이크론 이상의 평균 길이를 가지며, 상기 물질은 상기 네트워크 내 융합된 상기 금속 나노와이어의 표면 로딩 레벨이 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 것인 물질.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 Virkar 등이 2012년 6월 22일 출원한 미국출원 13/530,822호 "금속 나노와이어 네트워크 및 투명 전도성 물질"의 일부계속출원이고, Virkar 등이 2012년 8월 17일 출원한 미국출원 61/684,409호 "낮은 헤이즈와 우수한 전도성 및 투과도를 갖는 금속 나노와이어 필름"에 기초한 우선권을 주장한다.
- [0002] 본 발명은 투명 전극과 같은 사용을 위한 도전성 투명 필름의 형성에 적합한 금속 나노와이어의 융합 네트워크에 관한 것이다. 본 발명은 또한 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 기기 뿐만 아니라, 네트워크를 형성하기 위해 나노와이어를 융합하는 화학적 방법과 관련된다.

배경 기술

- [0003] 기능성 필름은 다양한 분야에서 활용될 수 있다. 예를 들어, 도전막은 바람직하지 않거나 위험한 정전기 제거에 사용될 수 있다. 또한 광학 필름은 분극화 현상(polarization), 무반사 처리(anti-reflection), 위상 변이(phase shifting), 휘도 강화(brightness enhancement) 등 다양한 기능을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 고품질의 디스플레이는 하나 이상의 광 코팅을 포함 할 수 있다.
- [0004] 투명 도전체는, 예를 들어, 터치 스크린, 액정 디스플레이 (LCD), 평판 디스플레이, 다이오드 (OLED)를 유기 발광, 태양 전지 및 스마트 윈도우를 포함하는 여러 광전자 용도에 사용할 수 있다. 종래에는 인듐 주석 산화물 (ITO)이 높은 전도도에서 상대적으로 높은 투과성으로 인하여 최적의 재료로 선택되었다. 그러나 ITO에는 몇 가지 단점이 존재한다. 일례로 ITO는 고온 및 진공 조건이 필요하기 때문에 상대적으로 느리며 비용 효율성 제조 프로세스인 스퍼터링 기법을 사용하여 증착해야하는 취성(brittle) 세라믹이다. 또한, ITO는 유연기판 상에서 쉽게 균열이 생기는 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

- [0005] 제 1 태양에서, 본 발명은 투명 전도성 코팅 및 코팅이 지지되는 기판을 포함하는 물질에 관한 것이다. 상기 코팅은 융합 금속 나노와이어를 포함하는 융합 금속 나노와이어 네트워크를 갖는다. 일반적으로, 상기 코팅은 약 85% 이상의 가시광 투과도와 약 100 Ohms/square 이하의 시트 저항을 가지거나 약 90% 이상의 가시광 투과도와 약 250 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 금속 나노와이어는 약 50 내지 약 5000의 종횡비 및 약 250nm 이하의 직경을 갖는다. 부가적인 실시예에서, 상기 금속 나노와이어는 약 100 내지 약 2,000의 종횡비 및 약 10nm 내지 약 120nm의 직경을 갖는다. 상기 금속 나노와이어는, 은, 구리, 금, 인듐, 주석, 철, 티탄, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트 또는 이들의 합금 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어를 포함한다. 기판 상의 금속 나노와이어는 약 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 표면 로딩 레벨을 가질 수 있다. 상기 기판은 유리, 고분자, 무기 반도체 재료, 무기 유전 재료, 라미네이트 및 이들의 합성물 또는 조합물을 이용할 수 있다. 일부 실시예에서 사용된 폴리머 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 불소 수지, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리실록산, 폴리에테르에테르케톤, 폴리노르보르넨, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리카보네이트, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 재료는 중합체 필름 오버코트를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 물질은 약 75 Ohms/square 이하의 시트 저항 및 550 nm에서 약 85% 이상의 투과도를 갖는다. 다른 실시예에서, 상기 물질은 약 175 Ohms/square 이하의 시트 저항 및 550nm에서 약 90% 이상의 투과도를 갖는다.
- [0006] 제 2 태양에서, 본 발명은 투명 도전막을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 예비 처리 물질을 형성하기 위해 기판의 표면 상에 복수의 금속 나노와이어를 증착하는 단계; 및 최대 약 4분 동안 증기 용제에 예비 처리 물질을 노출시켜 상기 금속 나노와이어의 적어도 일부를 융합하여 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명 도전막을 형성하는 단계를 포함한다. 용제는 HCl, HBr, HF, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KCl, MgCl₂, CaCl₂, AlCl₃, NH₄Cl, NH₄F, AgF 또는 이들의 조합의 용액으로 이루어질 수 있다. 상기 용액은 극성 용매, 알코올 및/또는 물 용매에서 약 0.1mM 내지 약 10M의 할라이드 이온 농도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 용제는 HCl, HBr, HF, HI 또는 이들 조합의 증기일 수 있다. 일반적인 방법에서 용제에 노출시키는 단계는 최대 약

3분 동안 수행된다. 금속 나노와이어는 은, 구리, 금, 주석, 철, 티타늄, 인듐, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트, 또는 상기 방법에 사용될 수 있는 이들의 합금 조합을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 은 나노와이어는 필름을 형성하기 위해 사용된다. 기판 상의 금속 나노와이어는 약 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 표면 로딩 레벨을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 막의 융합 금속 나노와이어 네트워크는 550nm에서 약 85% 이상의 가시광 투과도 및 약 100 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다. 다른 실시예에서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 550nm에서 약 90% 이상의 가시광 투과도 및 약 250 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다.

[0007] 제 3 태양에서, 본 발명은 투명 도전 막을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 기판 표면상에 나노와이어의 분산액을 증착하는 단계, 상기 기판 표면상에 용매와 용제를 포함하는 용액을 제공하는 단계; 및 나노와이어를 증착하고 용제 용액을 전달하고 난 후 건조하여 상기 금속 나노와이어의 적어도 일부를 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명 도전막으로 융합시키는 단계를 포함한다. 상기 용제는 HCl, HBr, HF, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , NH_4Cl , NH_4F , AgF, 또는 이들의 조합을 포함한다. 상기 용제의 용액은 알코올, 물, 또는 이들의 조합을 포함하는 용매에서 약 0.1mM 내지 약 10M의 할라이드 이온 농도를 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 금속 나노와이어의 분산액은 용제를 더 포함하여 상기 나노와이어 분산액 및 용제 용액의 증착이 동시에 수행된다. 일부 실시예에서, 상기 용제 용액의 전달은 상기 금속 나노와이어 분산액의 증착 후에 수행된다. 나노와이어는 은, 구리, 금, 주석, 철, 티타늄, 인듐, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트, 또는 상기 방법에 사용될 수 있는 합금 조합을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 은 나노와이어는 상기 막을 형성하기 위해 사용된다. 상기 기판 상의 금속 나노와이어는 약 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 표면 로딩 레벨을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 막의 융합 금속 나노와이어 네트워크는 550nm에서 약 85% 이상의 가시광 투과도 및 약 100 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다. 다른 실시예에서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 550nm에서 약 90% 이상의 가시광 투과도 및 약 250 Ohms/square의 시트 저항을 갖는다.

[0008] 제 4 태양에서, 본 발명은 본원에 기재된 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명 전도성 물질을 사용하는 투명 전극을 적어도 하나 포함하는 장치에 관한 것이다.

[0009] 제 5 태양에서, 본 발명은 용매와, 약 0.01중량% 이상의 금속 나노와이어 와 약 0.05mM 내지 약 50mM의 할라이드 음이온을 포함하는 전구체 잉크에 관한 것이다. 일부 실시예에서, 전구체 잉크는 약 0.025 내지 약 2중량%의 금속 나노와이어 및 약 0.25mM 내지 약 10nM의 할라이드 음이온을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 전구체 잉크의 금속 나노와이어는 은 나노와이어이다. 상기 은 나노와이어는 약 75nm 이하의 평균 직경 및 약 5마이크론(micron) 이상의 길이를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 전구체 잉크의 용매는 알코올 및/또는 물을 포함할 수 있다.

[0010] 제 6 태양에서, 본 발명은 본원에 기재된 전구체 잉크를 증착하고 상기 증착된 잉크를 건조시켜 막을 형성하는 단계를 포함하는 투명 도전막의 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 제 7 태양에서, 본 발명은 투명 전도성 코팅 및 상기 코팅이 지지되는 기판을 포함하는 물질에 관한 것이다. 상기 코팅은 소결 금속 나노와이어를 포함하는 소결 금속 나노와이어 네트워크를 포함한다. 상기 코팅은 약 90% 이상의 가시광 투과도, 약 500 Ohms/square 이하의 시트 저항, 및 0.5 이하의 헤이즈를 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 재료의 코팅은 약 200 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다. 상기 물질의 기판은 중합체 필름을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 물질의 소결 금속 나노와이어는 소결 은 나노와이어를 포함한다. 상기 소결 금속 네트워크는 메탈 할라이드 셀층을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 물질의 투명 전도성 코팅은 약 95% 이상의 가시광 투과도, 약 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 상기 소결 금속 네트워크에 대한 표면 로딩 레벨 및 약 0.4 이하의 헤이즈를 가질 수 있다.

[0012] 제 8 태양에서, 본 발명은 투명 전도성 코팅 및 상기 코팅이 지지되는 기판을 포함하는 물질에 관한 것이다. 상기 코팅은 금속 코어 위에 적어도 약 1 나노 미터의 평균 두께를 갖는 메탈 할라이드 셀층을 가진 소결 금속 나노와이어를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 물질의 소결 금속 네트워크는 소결 은 나노와이어를 포함한다. 상기 물질의 코팅은 약 90% 이상의 가시광 투과도 및 약 200 Ohms/square 이하의 시트 저항을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 물질의 소결 은 나노와이어는 약 75nm 이하의 평균 직경 및 약 5 마이크로미터 이상의 평균 길이를 가지며, 상기 물질은 약 0.1마이크로그램(μg)/ cm^2 내지 약 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 소결 은 나노와이어 표면 로딩 레벨을 갖는다.

[0013] 제 9 태양에서, 본 발명은 기판과 코팅을 포함하는 패턴화된 구조에 관한 것이며, 상기 코팅은 비 소결 금속 나노와이어로 패턴화된 코팅의 선택부 및 소결 금속 나노와이어로 패턴화된 나머지 부분으로 패턴화 된다. 상기 코팅의 소결 금속 나노와이어 네트워크 도포부는 약 500 Ohms/square 이하의 시트 저항을 가지며 비 소결 금속 나노와이어 부분은 상기 소결 금속 나노와이어 네트워크 보다 최소 약 5배 적은 시트저항을 갖는다. 상기 패턴

화된 구조의 코팅은 약 85 % 이상의 가시광 투과도를 가지며, 코팅 전체에 걸쳐 거의 동일한 투과도를 갖는다. 일부 실시예에서, 패턴화된 구조의 코팅은 약 95% 이상의 가시광 투과도를 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 패턴화된 구조의 코팅에서 상기 비 소결 금속 나노와이어는 은 나노와이어를 포함한다. 상기 비 소결 금속 나노와이어는 상기 소결 금속 나노와이어의 시트저항에 대하여 약 1000배 이상의 시트 저항을 갖는다.

[0014] 제 10 태양에서, 본 발명은 기관 및 금속 나노와이어 코팅을 포함하는 패턴화된 구조를 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 금속 나노와이어의 선택부와 소결 조제를 선택적으로 접촉시키는 단계를 포함하여, 상기 선택부가 상기 금속 나노와이어 코팅의 비선택부의 시트 저항에 대하여 약 5배 이상의 시트저항을 가지는 패턴화된 코팅을 형성한다. 일부 실시예에서, 상기 방법의 선택적 접촉은 패턴화된 구조를 형성하기 위해 소결 증기를 상기 코팅의 선택된 부분으로 유도하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 방법은 상기 코팅의 비선택부 위에 마스크를 이용한 상기 소결 증기의 차단 단계를 더 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 방법의 선택적 접촉은 패턴화된 구조체를 형성하기 위하여 코팅의 선택된 부분으로 소결 조제를 포함하는 용액을 유도하는 단계를 포함한다.

[0015] 제 11 태양에서, 본 발명은 자연적 배열(natural configuration)에 따라 이격된 제1 전극 구조체 및 제2 전극 구조체를 포함하는 터치 센서에 관한 것이다. 제1 전극 구조체는 일반적으로 제1 기관 상에 제1 소결 금속 나노 구조화된 네트워크를 포함하는 제1 투명 전도성 전극을 포함한다. 일부 실시예에서, 제2 전극 구조체는 제2 기관 상에 제2 소결 금속 나노 네트워크를 포함하는 제2 투명 전도성 전극을 포함할 수 있다. 제1 전극 구조체 및 제2 전극 구조체는 유전체 층에 의해 이격될 수 있으며, 상기 전극 구조는 커패시턴스의 변화를 측정하는 회로에 연결될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 터치 센서는 상기 기관과 연결된 디스플레이 요소를 포함할 수 있다. 터치 센서의 기관은 투명 시트일 수 있다. 터치 센서는 전기 저항 또는 커패시턴스의 변화를 측정하는 전극 구조물에 연결된 회로를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1의 A는 통상의 패턴화 방법을 통해 형성된 금속 그리드 투명 전극의 개략도이다.

도 1의 B는 본원에 개시된 저비용 용액 처리방법으로 제조된 나노와이어(NW)계 투명 도전성 물질에 대한 개략도이다.

도 1의 C는 세 개의 나노와이어가 서로 융합되어 융합점에서 두 개의 각을 이루며 연장된 나노와이어를 형성하는 과정을 도시한 개략도이다.

도 1의 D는 융합점에서 각을 이루며 나노와이어계 투명 도전성 물질을 형성하기 위해 융합되는 나노와이어를 도시한 개략도이며, 화살표는 나노와이어 네트워크의 형성을 지시한다.

도 1e는 소결 조제를 이용한 나노와이어의 집합 과정을 도시한 개략도이다.

도 1f의 F는 커패시턴스 기반 터치 센서의 개략도이다.

도 1f의 G는 저항 기반 터치 센서의 개략도이다.

도 1f의 H는 하나의 소결 패턴을 가진 은 나노와이어(AgNW) 필름의 개략도이다.

도 1f의 I는 세 소결 영역을 가진 은 나노와이어(AgNW) 필름의 개략도이다.

도 2는 550 nm에서 75% 이상의 투과도를 갖는, 첫번째 벤더 샘플의 HCl 증기 처리 전후 시트 저항 그래프이다.

도 3은 HCl 증기 처리 전후에 전도도에서 현저한 향상을 보이는 두번째 벤더 샘플의 시트 저항 그래프이다.

도 4는 550nm에서 85% 이상의 투과도를 갖는 HCl 증기 처리 전후 샘플의 시트 저항 그래프이다.

도 5는 임의의 처리 전 은 나노와이어의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 열처리 후 은 나노와이어의 SEM 이미지이다.

도 7은 HCl 증기 처리 후 융합 은 나노와이어의 SEM 이미지 여섯 장을 도시한다.

도 8은 50mM의 NaCl 에탄올 또는 AgF 에탄올 용액으로 처리한 샘플의 시트 저항 그래프이다.

도 9는 실시예 4에서 증기 소결 조제 처리 이후에 현저한 전도도 향상을 보이는 상기 막 샘플의 소결 전후 전도도를 대수 비율로 도시한 그래프이다.

도 10의 A 및 B는 실시예 5에서 상기 소결 전후 막 샘플의 전도도를 각각 대수 비율로 도시한 그래프이다.

도 11의 A 및 B는 실시예 6에서 상기 소결 전후 막 샘플의 전도도를 각각 대수 비율로 도시한 그래프이다.

도 12의 A 및 B는 샘플 42에 대한 상기 소결 전후 각각의 XPS (X선 광전자 분광법) 이미지이다.

도 13의 A는 소결 전 샘플 42의 SEM 이미지이다.

도 13의 B 내지 D는 소결 후 샘플 42의 SEM 이미지를 다른 배율로 도시한다.

도 14는 HCl 증기 소결 전후 샘플의 표면 플라즈몬 공명에 대한 측정결과와 차이를 나타내는 PET 상 샘플의 광 흡수를 도시한 그래프이다.

도 15는 실시예 8에서 막 샘플의 처리되거나 처리되지 않은 영역의 전도도를 대수 비율로 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 융합 또는 소결된 금속 나노와이어 네트워크는 바람직하게 낮은 전기 저항 및 높은 가시광 투과도를 가진 구조를 달성하기 위해 화학적으로 형성될 수 있다. 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 투명 전도층으로 사용하기 위해 코팅으로 형성될 수 있다. 은 나노와이어는 상기 네트워크를 형성할 수 있는 편리한 재료일 수 있지만, 다른 금속 나노와이어 또한 융합 금속 나노와이어의 상기 네트워크를 형성하기에 적합하다. 화학적 융합 또는 소결은 기체상 또는 용액상의 할로겐 음이온으로 이루어진 무기 이온성 조성물을 사용하여 수행될 수 있다. 할로겐 음이온 용액은 상기 금속 나노와이어와 상기 할로겐 소결 조제의 공동 증착 코팅과 같은 직접 도포를 위해 금속 나노와이어 코팅으로 전달되거나 나노와이어 분산액과 결합될 수 있다. 상기 도전성 네트워크는 낮은 온도에서 형성될 수 있기 때문에, 상기 네트워크는 높은 온도를 견딜 수 없는 중합체와 같은 물질과 함께 사용하기에 적합하다. 상기 처리 방법의 일부가 표면에 걸쳐 양호한 광학 투명도 및 표면상의 선택적 전기 전도 경로를 제공하기 위해 표면에 소결 영역 및 비소결 된 영역으로 효율적으로 패턴화하도록 조정될 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 상기 전도성 네트워크는 특정 투명 전극 어플리케이션에 대하여 매우 적합하며, 소량의 물질과 저온 처리과정은 상업적 적용에 대비할 수 있다. 상기 소결 금속 나노와이어는 투명 전도막을 낮은 헤이즈로 형성할 수 있으며, 이는 많은 응용에 있어 중요한 특징이다.

[0018] 금속 나노와이어는 다양한 금속으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 다양한 금속 나노와이어의 제조는 Miyagishima 등의 미국 특허출원공개 제 2010/0078197호 "금속 나노와이어, 그 생산 방법, 및 투명 전도체"에 예시되어 있으며, 인용에 의해 본원에 통합된다. 은의 높은 전기 전도성 때문에 은 나노와이어에 특히 관심이 있어 왔다. 은 나노와이어의 특정 생산과 관련하여, Miyagishima 등의 미국 특허출원공개 제2009/0242231호의 "은 나노와이어, 그 생산 방법, 및 수성 분산액", Hirai 등의 미국 특허출원공개 제2009/0311530호의 "은 나노와이어, 그 생산 방법, 및 수성 분산액", 및 Wang 등의 미국 특허 제7,922,787호의 "은 나노와이어의 생산 방법"을 예를 들어 참조할 수 있으며, 상기 특허들은 인용에 의해 모두 본원에 통합된다. 실버 나노와이어는, 예를 들어, Seashell Technologies, LLC, CA, USA에서 상업적으로 입수할 수 있다.

[0019] 은(silver)은 약 960℃의 벌크 융점을 갖는 것으로 알려져있다. 그러나, 은 나노 입자는 150℃ 이하의 온도에서 녹을 수 있다. 상기 나노 입자에 대한 융점 강하는 나노 입자의 큰 표면적/부피 비율에 기초한 것이라고 생각된다. 일반적으로, 표면적/부피 비율이 클수록, 표면 원자의 기대 운동성(expected mobility)이 증가하며, 융점은 낮아진다. 플라스틱 및 탄성중합체(elastomer)를 포함하는 다양한 기판에 대하여 약 150℃의 은 나노 입자 융점은 여전히 너무 높을 수 있다. 용융 및 냉각에 필요한 시간은 수 분 이상 소요될 수 있으며, 이는 생산 과정의 시간과 비용을 증가시킨다.

[0020] 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅 또는 잉크젯 프린팅 법과 같은 합리적인 비용 및 대규모로 생산이 가능한 유연한(flexible) 투명 도전성 물질을 생산하기 위해, 다수의 새로운 물질이 산화인듐주석(ITO)에 대한 대체물로서 개발되었다. 도 1의 A에 도시한 바와 같이, 가능한 ITO 대체물은 금속 격자(metal-grid)이다. 포토리소그래피(photolithography) 등의 패턴링 방법을 이용하여 형성될 수 있는 금속 격자는 낮은 시트 저항으로 매우 높은 성능을 달성할 수 있다. 그러나, 상기 금속 격자 필름은 롤-투-롤 코팅과 같은 용액 처리가 불가능하므로 많은 생산 비용이 들며 대량생산이 어려운 생산 방법을 종종 포함한다. 금속 격자의 성능이 ITO를 능가할 수 있지만, 비용 및 생산성은 대중적인 적용에 여전히 어려움을 준다.

[0021] 도 1의 B에 개략적으로 도시한 바와 같이, 분산액으로부터 필름으로 증착된 상기 금속 나노와이어는, 실시예에서 상기 증착 공정에 따라 일부 막대의 배열이 가지런할 수도 있지만, 무작위로 배열되며 임의적으로 서로를 교

차하는 막대의 형태로 나타날 수 있다. 금속 나노와이어는 본질적으로 도전성을 띄지만, 상기는 나노와이어 기반 필름에 대한 저항의 대부분은 나노와이어 간의 접합에 따른 것으로 여겨진다. 상기 성질을 개선하기 위해, 보조 도전성 매체에 금속 나노와이어를 내장시키는 방법이 제안되었고, 이에 대해 Jones 등의 미국 특허출원공개 제2008/0259262호 "복합 투명 도체 및 그 제조 방법"을 참조할 수 있으며, 본원에 인용에 의해 통합된다. A. Safaei 등의 "분석적 방법에 의한 나노 입자의 융합 온도 모델링" J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 99-105 및 W. Luo 등의 "은 나노 입자의 열역학적 특성에 대한 크기 영향" J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 2359-69 에 개시된 바와 같이 원칙적으로 AgNW 네트워크의 접합 저항은 소결 또는 열을 사용하여 상기 와이어를 함께 융합함으로써 감소될 수 있다. 상기 열은 통상적으로 적용되거나 또는 광원(light source)으로 적용할 수 있다. 그러나, 통상적 가열은 상기 나노와이어의 융점이 플라스틱 기판 대부분의 내열성 한계보다 훨씬 높은 300℃ 내지 400℃에 형성되어있기 때문에 다양한 적용에 적합하지 않을 수 있다. 광원도 사용될 수 있지만, 대형 물-투-물 생산시 추가적인 고가의 장비 설치가 필요할 수 있다. 따라서 상기 나노와이어를 실온 또는 저온에서 융합 또는 소결하는 공정이 매우 바람직하다. Hu 등의 "휘어지는 나노와이어 전극의 측정가능한(Scalable) 코팅 특성," ACS Nano, Vol 4, No.5, 2010, 2955-2963에 유사한 결과가 개시되어 있다. Hu 등은 상기 은 나노와이어 간의 접합 저항이 기가-옴(giga-ohm) 범위에 있을 수 있음을 증명하지만, 추가적으로 단시간에 상당한 압력과 110℃까지 가한 가공 단계로써 향상된 전기 전도도 성능을 얻을 수 있었다.

[0022] 저온 및 압력 적용의 결합은 적절한 투명도를 유지하면서 전기 저항의 현저한 감소를 달성하기 위해 사용되었다. De 등의 "휘어지는, 투명 전도성 필름으로서의 은 나노와이어 네트워크: 광 전도성 비율에 대해 매우 높은 DC," ACS Nano Vol.3(7), pp 1767-1774 (2009년 6월)을 참조할 수 있다. De 등의 논문은 상기 은 나노와이어의 융합이 이루어졌는지 제시하지 않으며, 상기 단계에서 사용된 저온은 융합을 일으키기에 너무 낮은 것으로 보인다. De 등의 논문에서 상기 공정은 진공 필터링 및 100℃ 및 상당한 양의 압력을 2시간 동안 사용하는 이송(transfer) 공정을 포함한다. 상기 공정은 상업적 생산 관점에서 바람직하지 않다.

[0023] 본원에 기재된 바와 같이 금속 나노와이어는 비 접합 금속 나노와이어 구조에 비해 시트 저항이 상당히 감소된 접합 금속 나노와이어 네트워크를 포함하는 물질을 생산하기 위해 실온 또는 더욱 일반적으로 약 80℃ 이하에서, 소결 또는 접합된다. 상기 소결 화학은 상기 비 접합 나노와이어에 비하여 향상된 전도성 및 투과도(transmission)를 가진 코어-셸 구조를 형성한다. 인접하는 나노와이어의 금속 코어는 결합을 형성하도록 함께 소결되며 메탈 할라이드의 셸은 상기 네트워크 구조를 따라 상기 와이어를 덮는다. 상기 메탈 할라이드 코팅으로 인해, 상기 코어-셸 물질은 변경된 광학 특성을 가질 수 있다. 특히, 상기 메탈 할라이드 셸에서 기인한 낮은 반사율은 특정 용도를 위한 광학을 향상시킬 수 있다. 다른 방법으로, 상기 금속 나노와이어의 소결 후에 셸의 광학 효과를 제거하기 위해 상기 메탈 할라이드 셸은 용해될 수 있다. 상기 코어-셸 구조는 소결로 결과지어지는 화학의 설명에 근거하여 이해될 수 있으며, 이하 기재하는 바와 같이, 현미경 사진의 관찰을 통하여 확인될 수 있다. 도 1e에서, 나노와이어 (1) 및 (3)의 중합체 코팅 (5) 및 (7)은 코어-셸 구조 (11)을 형성하기 위해 화살표 9로 지시된 단계를 통해 각각 접합 되었으며, 상기 코어-셸 구조 (11)는 접합점(point) (13), 금속 코어 (15) 및 상기 금속 코어의 위에 메탈 할라이드 셸 층 (17)을 갖는다. 상기 메탈 할라이드 셸층은 일반적으로 약 1 나노 미터 이상의 평균 두께를 가질 것으로 여겨진다. 바람직한 접합점의 주사 전자 현미경 사진(SEM)은 이하 실시예에서 설명한다. 특히 은 나노와이어는 서로 융합되어 필름의 시트 저항을 10^5 내지 $10^8 \Omega/\text{sq}$ 또는 그 이상의 범위로부터 10 내지 100 Ω/sq 범위까지 향상시키며 투과도 변화는 0.5% 이하인 것으로 확인되었다. 나노와이어 네트워크의 두께는 네트워크에 대하여 기록된 낮은 전기 저항과 함께 전체적으로 바람직한 약 85% 이상의 투과도를 제공하도록 사용될 수 있다. 상기 융합은 상기 금속 나노와이어의 형태(morphology)에 거의 또는 전혀 변화나 손상 없이 일분 이내로 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 공정은 효율적이고 비교적 저렴한 상업적 생산에 적합하다.

[0024] 최근 은 나노 입자(AgNPs)의 두꺼운 필름은 불투명 패턴화된 은 페이스트 적용에 대해 다양한 화학 약품을 사용하여 실온에서 "소결"될 수 있다는 것이 Magdassi 및 동료에 의해 입증되었다. 금속 나노입자의 화학적 융합을 위한 단계는 Magdassi 등의 "저온에서의 나노 입자 소결 프로세스" PCT 출원공개 WO 2010/109465호에 설명되어 있으며, 인용에 의해 본원에 통합된다. 상기 나노 입자의 저온 소결은 Grouchko 등의 "실온에서 소결을 활성화하는 전도성 잉크 및 "빌트-인(built-in)" 메커니즘" ACS Nano Vol.5 (4), pp. 3354-3359 (2011)에 더 설명되어 있다. 나노 입자의 융합은 바람직한 낮은 전기 저항을 가진 금속 시트를 형성하지만, 상기 금속 시트는 일반적으로 바람직한 정도의 투과도를 가지지 않는다.

[0025] 증기에 기반한 은 나노와이어로부터의 도전막의 형성 단계는 Liu 등의 "은 나노와이어-기반 투명한, 휘어지는 도전성 박막," Nanoscale Research Letters, Vol.6(75), 8 pages (January 2011)(이하 "리우 논문")에 설명되

어있다. 리우 논문에 기재된 바와 같이 형성된 막은 상당히 낮은 전기저항을 가졌지만, 상기 막의 투과도는 많은 용도에 적합하지 않았다. 상기 리우 논문은 은 나노와이어의 표면 산화의 제거 관찰에 기여했다. 그러나, 상기 나노와이어 형태의 상당한 저하가 상기 리우 논문에 제시된 현미경 사진에서 관찰되었다. 리우 논문은 용액 상(solution phase)과 용액 기반 소결 조제 또는 플루오르계 소결 조제의 반응을 수행하는 것에 대해서는 개시하지 않았다. 개선된 공정은 본원에 기재된 융합 금속 나노와이어 네트워크에 대하여 상당히 향상된 결과를 야기한다. 상기 리우 논문에서 언급한 바와 같이 보다 가혹한 조건하에서 소결이 일어났는가는 명확하지 않다. 특히, 융합의 바람직한 레벨은 광 투과도 레벨을 유지시키면서 나노와이어 형태를 거의 열화시키지 않은 채, 상기 나노와이어와 상기 할라이트 음이온의 단시간 처리 단계를 통해 달성되었다.

[0026] 본원에 기술된 결과에 기반하여, 상기 저온 소결 단계의 메커니즘은 검토되었다. 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 상기 할라이트 이온은 금속 이온의 이동을 용이하게하는 표면 코팅을 형성하는 것으로 여겨진다. 인접하는 나노와이어가 가까운 위치에서, 상기 금속 코어는 아마 메탈-할라이트 셸 층의 형성에 의해 활성화된 양이온 이동에 기하여 접근 가능한 소결에 의한 자유 에너지의 감소에 의해 구동되는 소결 공정에서 의외로 융합한다. 상기 소결 금속은 전기 전도도의 극적인 감소를 야기하는 전기 전도 경로를 형성한다. 상기 금속 나노와이어의 소결은 가시광 투과도에 측정 가능한 변화를 주지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서, 상기 금속 나노와이어의 도전성 네트워크로의 화학적 소결은 상기 투과도의 감소 없이 달성되어 투명 도전막을 형성하는 것에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0027] 투명 전극 용도에서, 막대 모양은 주로 인-플레인(in-plane) 전기 전도성을 촉진할 수 있기 때문에 와이어 또는 튜브와 같은 높은 종횡비 구조는 유리하다. 상기 막대 모양 구조의 인-플레인 전도성은 높은 광 투과도 및 양호한 2D 시트 전도에 유용한 "열린" 구역 및 박막을 가능하게 한다. 나노와이어(NWs)는 투명 도체 용도에 특히 적합한 후보이다. 그러나 직경 약 수 십 나노 미터 및 길이 수 십 내지 수 백 마이크로미터의 크기가 큰 나노와이어의 표면적/부피 비율은 NP 에 비해 상당히 작다. 예를 들어 실버 나노와이어는 일반적으로 약 300℃ 내지 400℃ 까지 녹지 않는다. 은 나노와이어는 나노입자에 비해 부피가 10^4 내지 10^5 배 더 크며, 훨씬 작은 표면적 대 부피의 비율 및 표면 원자 대 벌크 원자의 비율을 갖는다. 나노 입자에 대한 나노와이어의 물리적 크기의 유의한 차이는 상기 성질이 이에 대응하여 다를 가능성이 있음을 의미한다.

[0028] 본원에 기재되어있는 향상된 융합/소결 금속 나노와이어 네트워크는 양호한 광 투과도를 제공하면서 동시에 바람직하게 낮은 시트 저항값을 달성할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 100 Ohms/square 이하의 시트저항을 가지면서, 550nm의 파장광에서 85% 이상의 광투과도를 가질 수 있다. 추가적인 또는 대체 가능한 실시예에서, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 250 Ohms/square 이하의 시트저항을 가지면서, 550nm에서 90% 이상의 광투과도를 가질 수 있다. 양호한 광 투과도 및 낮은 시트 저항을 동시에 달성할 수 있는 능력에 기초하여, 융합 금속 나노와이어 필름은 다양한 용도에서 투명 전극으로서 효과적으로 사용될 수 있다. 상기 네트워크를 형성하기 위한 나노와이어의 로딩은 바람직한 성질을 달성하도록 선택될 수 있다.

[0029] 융합 금속 나노와이어 네트워크의 바람직한 성질을 달성하기 위해, 의외로 할라이트를 포함하는 소결 조제에 대한 은 나노와이어의 짧은 노출 시간이 상기 나노와이어 네트워크 또는 막의 전도성을 급격하게 향상시킬 수 있다는 것을 발견 하였다. 일반적으로, 금속 나노와이어 네트워크는 바람직한 정작/소결을 일으키기 위해 약 4분 이하의 시간 동안 소결 조제에 노출될 수 있으며, 이하 본원에 기술된 바와 같이 일부 실시예에서는 훨씬 적은 시간이 사용되었다. 시트 저항의 급격한 감소는 상업용 은 나노와이어를 안정화시키는 것에 사용되는 폴리비닐 피롤리돈(PVP) 중합체 절연 캐핑의 제거에 부분적으로 기인할 수 있으나, 나노와이어의 소결에 주로 관련이 있는 것으로 여겨진다. 상기 가공된 은 나노와이어의 SEM 연구는 서로 아주 근접한 나노와이어 간 융합점의 형성 및 상당히 감소된 양의 감지 가능한 PVP 중합체를 명확하게 보여준다. 이와 비교하여, 상기 비가공된 은 나노와이어의 SEM은 PVP 중합체의 존재 및 인접한 은의 나노와이어의 단부 간 간격을 명확하게 보여준다. 도 1의 C에서, 인접한 세 나노와이어 단부가 융합되는 단계를 도시하는 개략도가 도시되어있다. 상기 융합된 나노와이어는 두 개의 각진 융합점을 가진 연장된 나노와이어를 형성한다. 연장된 나노와이어는 도 1의 D에 도시된 바와 같이 연장된 나노와이어의 네트워크를 더 형성할 수 있으며, 상기 도 1의 D에서 상기 나노와이어 네트워크를 형성하기 위한 융합의 단부 주변의 각 및 연장된 나노와이어 간의 연결부 생성을 나타내는 화살표를 도시한다.

[0030] 일반적으로 금속 나노와이어 필름의 성능을 향상시키기 위해, 상기 나노와이어 길이를 증가 및/또는 이에 상응하게 상기 나노와이어의 직경을 감소시킬 수 있다. 나노와이어 길이가 증가함에 따라, 나노와이어 사이의 접합부에 걸친 전도 없이도 더욱 길어진 전도 경로가 나타난다. 직경이 감소함에 따라, 전체적인 막 헤이즈는 감소하며 필름의 광학 특성을 향상시킨다. 본원에 기재된 소결 조제를 사용하여 상당히 향상된 전기 전도성을 갖는

특정한 초기 나노와이어로 막을 형성할 수 있으며, 상기 전기 전도성은 대응하는 광 투과도를 갖는 특정 로딩량에 기초한다. 물론, 보다 긴 평균 길이 및/또는 보다 작은 평균 직경을 갖는 고품질 초기 나노와이어의 가용성으로, 주어진 로딩량 또는 투명도에 대한 전기 전도성의 측면에서 다소 나은 비 소결 막을 형성할 수 있지만, 소결 공정은 상기 금속 나노와이어의 특성들에 기초한 항상 그 이상으로 전기 전도성을 상응하게 더 향상시킨다.

[0031] 본원에 기재된 융합 은 나노와이어는 Magdassi에 의해 개시된 소결 은 나노입자 및 Liu에 의해 공개된 가공된 은 나노와이어와 상당한 차이를 갖는다. 보다 상세하게는, 소결 공정 후에, Magdassi의 은 나노입자(AgNPs)는 서로 응집되었다. 소결 공정 이전에 존재했던 개별 은 나노입자(AgNPs)의 윤곽은 응집체를 형성하기 위해 소결 공정 중에 상당히 손상되었다. 소결이라는 단어는 Magdassi 은 나노입자의 용융(melting) 및 응집(coalescing) 및/또는 입자 조대화(coarsening)의 적절한 서술이다. Liu에 의해 제안된 은 나노와이어의 가공법을 고려할 때, Liu에 의해 개시된 장기적 염산(HCl) 처리는 은 나노와이어의 도전성을 산화은(AgO)의 제거를 통해 향상시키기 위함이었을지라도, 상기 은 나노와이어의 두께 및 길이를 식별가능할 정도로 감소시켰으며, 이는 상기 결과물의 특성을 저하시킨 것으로 보인다.

[0032] Magdassi 등에 의해 기술된 공정 처리법(processing approach)과는 대조적으로, 현재의 공정 처리법은 높은 수준의 광학적 투명성을 가진 네트워크의 생성에 관한 것이다. 공정 조건은 상기 목적을 달성하도록 설계되었으며, 상기 나노와이어 형태는 바람직한 투과도를 얻는 공정에 도움이 된다. 특히, 도전막은 편의상 측정한 550nm의 파장에서 85% 이상의 광 투과도를 가질 수 있다.

[0033] 본원에 기재된 금속 나노와이어 네트워크의 처리 공정은 할라이드 음이온을 포함한 화학 용제와 가는 금속 나노와이어 층, 즉 네트워크의 접촉을 포함한다. 용제는 증기 또는 용액으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 산 할라이드 기체이며 가스층(gas reservoir)에서 제어된 양만큼 또는 산 할라이드를 포함하는 용액으로부터 증기로 제공될 수 있다. 할라이드 염은 적당한 농도로 극성 용매에 용해될 수 있고, 염 용액의 상당량은, 인접 나노와이어를 융합하기 위해 상기 나노와이어 네트워크와 접촉될 수 있다. 화학 용제 용액을 형성하기 적합한 용매는 예를 들어, 알코올, 케톤, 물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 용제를 사용하는 나노와이어 네트워크의 짧은 공정 시간을 통해 얻은 상기 융합 네트워크가 우수한 특성을 가짐을 확인하였다. 짧은 공정 시간은 높은 광 투과도를 유지하면서 매우 낮은 수준의 시트 저항을 달성하는데 성공적일 수 있다.

[0034] 공정 조건이 양호한 광학 투명도를 생산하도록 설계되어 있지만, 융합 연장된 은 나노와이어의 금속 격자형 특성이 비융합 네트워크에 비하여 투과도 변화는 적으면서 전도성을 극적으로 증가시켰다. 상기 전기 저항의 감소는 인접한 나노와이어의 융합으로 인한 인접 나노와이어 간의 접합 저항의 저하로 인한 것일 수 있다. 본원에 기재된 가공 또한 상기 나노와이어의 산화층을 제거함으로써, 상기 나노와이어의 PVP와 같은 캐핑제를 제거함으로써, 또는 적어도 상기 연결점을 서로 융합함으로써 도 1의 D의 화살표가 지시하는 다른 연결점 간의 연결을 향상시켰을 수 있다. 은 나노와이어의 표면의 PVP 제거는 아래 실시예에서 관찰되었지만, 연결점에서의 은 나노와이어 융합 또한 관찰될 수 있다. 최종 투명 도전 물질은 도 1의 D에 도시된 바와 같이, 은 나노와이어의 융합된 네트워크로 최선의 설명이 될 수 있다. 융합 금속 나노와이어의 네트워크 구조는 저가의 생산법 및 솔루션 가공 가능성으로 인하여 도 1의 A에 도시된 종래의 금속 격자보다 이점을 갖는다.

[0035] 요약하면, 높은 도전성을 가지며 투명한 물질이, 투명성을 저하시키지 않으면서 도전성을 향상시키기 위해 실온에서 은 나노와이어의 단부를 융합하여 형성되었다. 생성된 물질은 높은 전도성을 가진 은 금속 그리드(격자형) 구조로 나타난다. 이하 참조된 실시예는 염산을 기체상에서 용제로 사용하는 것에 대해 설명하며, HCl, NaCl, AgF, LiF 및 NaF 또한 실온에서 유사한 성질의 물질을 생성하는 것에 사용되었다. 상기 금속 나노와이어는 각 처리 공정에서 동일하거나 상이한 용제로 융합의 바람직한 정도를 달성하기 위해 여러 번 가공될 수 있다는 것이 이해된다. 융합 실험에서는 은 나노와이어가 사용되었지만, 다른 금속 나노와이어 또한 마찬가지로 향상된 전도성 물질을 형성하기 위하여 서로 융합될 수 있다.

[0036] 융합 금속 나노와이어로 형성되는 투명 도전막은 다양한 용도에 적합하다. 예를 들어, 일부 태양 전지는 표면을 따라 전극을 갖도록 설계되며, 투명 전도성 전극은 상기 표면에 바람직할 수 있다. 또한, 일부 디스플레이 장치는 투명 도전성 전극으로 제조될 수 있다. 특히, 본원에 기재된 투명 도전막으로 터치 입력이 효과적으로 형성될 수 있으며, 나노와이어 접합막의 효율적인 패터닝은 대응하는 터치 센서를 형성하는데 사용될 수 있다.

[0037] 터치 입력 또는 센서는 일반적으로 정전 용량의 변화 또는 센서면 접촉시 전기 저항의 변화에 기초하여 동작한다. 일반적으로 터치 센서의 공통적인 특징은 자연 상태, 즉 터치되지 않았거나 외부적 접촉이 없는 상태에서 이격 배열된 두 개의 투명 전도 전극 구조체의 존재이다. 정전 용량 기반 작동 센서에서, 유전층(dielectric

layer)은 일반적으로 두 전극 구조 사이이다. 도면 1f의 F에서, 커패시턴스 기반의 터치 센서(101)는 디스플레이 컴포넌트(103), 선택적 하부 기관(105), 제1 투명 전도성 전극 구조체(107), 중합체 또는 유리 시트와 같은 유전층(109), 제2 투명 전도성 전극 구조체(111), 선택적 상부 기관(113) 및 센서의 터치에 따른 커패시턴스 변화를 측정하는 측정 회로(115)를 포함한다. 도면 1G에서, 저항에 기반한 터치센서(131)는 디스플레이 컴포넌트(133), 선택적 하부 기관(135), 제1 투명 전도성 전극 구조체(137), 제2 투명 전도성 전극 구조체(139), 자연 상태에서 상기 전극 구조의 이격 배열을 지지하는 지지 구조물(141,143) 상부 기관(145) 및 저항 측정 회로(147)를 포함한다.

[0038] 디스플레이 컴포넌트(103,133)는 LED 기반으로 디스플레이, LCD 디스플레이 또는 기타 원하는 디스플레이 구성 요소일 수 있다. 기관(105,113,135,145)은 투명 폴리머 시트 또는 다른 투명 시트일 수 있다. 지지 구조물은 유전체 물질로 형성될 수 있으며, 센서 구조체는 바람직한 안정적 장치를 제공하기 위해 부가적인 지지부를 포함할 수 있다. 측정 회로(115 및 147)는 당 업계에 공지되어 있으며, 일부 특정 센서 실시예들은 패턴닝의 맥락에서 이하 참조된다. 일부 실시예에서, 장치의 다른 전극 구조체가 인듐 주석 산화물, 알루미늄 도핑 아연산화물 등과 같은 물질을 포함할 때 소결 금속 네트워크는 일부 전극 구조를 형성하지만, 투명 전도성 전극(107,111,137 및 139)은 소결 금속 네트워크를 사용하여 효과적으로 형성될 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이 융합 금속 네트워크는 효과적으로 패턴화 될 수 있으며, 하나 이상의 전극 구조체에 패턴화되 필름을 통합시켜 전극을 형성함으로써, 투명 전도성 구조체 내 복수의 전극이 터치 단계를 통해 위치정보를 제공하는 것에 사용될 수 있다. 패턴화는 이하에서 추가로 설명된다.

[0039] 도전막의 구조와 특성

[0040] 본원에 기재된 도전성 필름은 일반적으로 기관 및 기관 위에 증착된 융합 금속 나노와이어 네트워크를 포함한다. 선택적인 중합체 코팅은 융합 나노와이어 네트워크를 보호 및 안정화하기 위해 상기 금속 나노와이어 네트워크 위로 입혀질 수 있다. 상기 금속 나노와이어의 변수들은 융합 네트워크에 대한 바람직한 성질을 달성하기 위해 조정될 수 있다. 예를 들어, 나노와이어의 로딩이 높을수록 전기저항은 낮아질 수 있지만, 높은 나노와이어 로딩으로 인해 투명성은 감소할 수 있다. 상기 변수들의 균형을 통해, 바람직한 수준의 전기 전도성 및 광 투과도를 달성할 수 있다. 전자 현미경 사진에서 관찰되는 바와 같이, 향상된 네트워크의 나노와이어는 융합된다. 상기 나노와이어의 융합이 높은 수준의 광 투과도를 유지하면서 향상된 전기 전도성을 가져온다는 것을 알 수 있다. 융합된 나노와이어 네트워크를 갖추는 것은 해당 제품의 상당한 수명 동안 안정된 전도성 구조를 제공한다.

[0041] 일반적으로, 상기 나노와이어는 다양한 금속으로 형성될 수 있으며, 예컨대 은, 금, 인듐, 주석, 철, 코발트, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트, 티타늄, 구리 및 이들의 합금 등은 높은 전기 전도성으로 인해 상기 금속으로 바람직하다. 특히 은(silver)은 우수한 전기 전도성을 제공하며, 상업용 은 나노와이어를 사용 가능하다. 양호한 투과도를 갖기 위해 상기 나노와이어는 작은 범위의 직경을 갖는 것이 바람직하다. 특히, 상기 금속 나노와이어는 약 250nm 이하, 추가 실시예에서는 약 150nm 이하, 다른 실시예에서는 약 10nm 내지 약 120nm의 평균 직경이 바람직하다. 평균 길이에서, 나노와이어의 길이가 길수록 네트워크 내에서 더 좋은 전기 전도성을 제공할 것으로 기대된다. 미래의 향상된 합성 기술로 더욱 긴 나노와이어의 생산이 가능할 수 있지만, 일반적으로, 상기 금속 나노와이어는 약 1마이크론 이상, 추가 실시예에서 약 2.5마이크론 이상, 및 다른 실시예에서 약 5마이크론 내지 약 100마이크론의 평균길이를 가질 수 있다. 중형비는 평균 길이를 평균 직경으로 나눈 비율로서 정의될 수 있으며, 일부 실시예에서, 상기 나노와이어는 약 25 이상, 다른 실시예에서 약 50 내지 약 5000 및 또 다른 실시예에서 약 100 내지 약 2000의 중형비를 가질 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 나노와이어의 추가적 범위를 이해할 것이다.

[0042] 네트워크의 형성에 사용된 나노와이어의 물리적 성질은 직접적으로 소결 네트워크의 성질로 반영되지만, 네트워크의 상기 금속 나노와이어 소결 이후, 개별 나노와이어는 더이상 존재하지 않는다. 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 저온 소결은 표면을 따라 메탈 할라이드를 형성하는 할라이드 이온에 의해 야기되는 것으로 생각되며, 이는 금속 이온의 이동을 촉진시켜 금속 나노와이어에 근접한 금속 코어의 소결을 일으킨다. 실시예의 결과는 소결된 물질 내 금속 코어의 연결을 강하게 나타낸다. 이러한 공정은 실온과 같은 낮은 온도에서 수행될 수 있다.

[0043] 소결된 네트워크의 형성은 또한 코어 쉘 구조를 야기한다. 결과는 상기 쉘이 금속 코어의 상부에 위치되는 메탈 할라이드임을 나타낸다. 상기 쉘의 자세한 속성은 특정 공정 조건에 의존할 것으로 예상되지만, 일반적으로 쉘은 약 1nm 내지 약 10 nm의 평균 두께를 갖는다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상

기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 셀 두께의 추가적 범위를 이해할 것이다. 셀은 금속 코어와는 본질적으로 상이한 광학적 특성을 갖기 때문에 금속 할라이드 셀은 융합 금속 네트워크의 일부 특성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 금속 할라이드는 일반적으로 낮은 가시광 반사율을 가지는 반면 금속 와이어는 가시광을 반사한다. 또한, 상기 금속 할라이드는 코어 금속에 비해 낮은 반사율을 갖는다. 셀의 광학적 특성은 일부 상황에서 유리할 수 있다. 또한, 일반적으로 메탈 할라이드는 금속 코어에 영향을 주지 않는 용매에 용해되어, 융합 금속 네트워크를 건드리지 않으면서 선택적으로 메탈 할라이드 셀을 제거하는 것을 가능하게 한다.

[0044] 상기한 바와 같이 기관 상으로 전달되는 나노와이어의 양은 투과도와 전기 전도성의 바람직한 양을 달성하기 위한 요소의 균형과 관련될 수 있다. 나노와이어 네트워크의 두께는 원칙적으로 주사전자 현미경 사진을 사용하여 측정될 수 있지만, 네트워크는 상대적으로 약할 수 있으며 측정이 까다롭게 할 수 있다. 일반적으로, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 약 5마이크론 이하의 평균 두께를 가질 수 있다. 그러나, 융합된 나노와이어 네트워크는 일반적으로 서브마이크론 단위의 표면 질감을 가진 비교적 열린 구조이며, 두께를 측정하기 위해 일반적으로 간접적인 방법만이 사용될 수 있다. 상기 나노와이어의 로딩 레벨은 네트워크의 쉽게 평가될 수 있으며 유용한 파라미터를 제공할 수 있고, 상기 로딩 값은 두께와 관련된 대체가능한 파라미터를 제공한다. 따라서, 본원에 사용된 바와 같이, 기관 상 나노와이어의 로딩 레벨은 기관의 평방 센티미터에 대한 마이크로그램(μg) 또는 밀리그램(mg)으로 제시된다. 일반적으로, 나노와이어 네트워크는 약 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 5 밀리그램(mg)/ cm^2 , 다른 실시예에서 약 $1\mu\text{g}$ 내지 약 $2\text{ mg}/\text{cm}^2$, 및 또 다른 실시예에서는 약 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량을 가질 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 두께 및 로딩량의 추가적 범위를 이해할 것이다.

[0045] 전기 전도성은 시트 저항으로 표현될 수 있으며, 상기 시트 저항은 측정 과정에 관련된 파라미터에 따라 벌크 전기 저항 값과 구분하기 위해 Ohm/square 의 단위($\Omega/\square$ or Ohms/sq)로 표현된다. 막의 시트 저항은 일반적으로 4침법(four point probe) 또는 대등한 방법을 이용하여 측정된다. 하기 실시예에서, 막 시트 저항은 4침법(four point probe)을 사용하여, 또는 속건성 은 페이스트를 사용하여 정사각형을 제작하여 측정되었다. 융합 금속 나노와이어 네트워크는 약 $200\text{ Ohm}/\text{sq}$ 이하, 다른 실시예에서 약 $100\text{ Ohm}/\text{sq}$ 이하, 또 다른 실시예에서 약 $60\text{ Ohm}/\text{sq}$ 이하의 시트 저항을 가질 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 시트 저항의 추가적 범위를 이해할 것이다. 일반적으로, 시트 저항은 나노와이어의 로딩을 증가시킴으로써 감소될 수 있지만, 후술하는 바와 같이 증가된 로딩은 다른 측면에서 바람직하지 않을 수 있으며, 로딩은 시트 저항의 개선에 있어 바람직한 융합의 달성만큼 중요하지는 않다.

[0046] 투명 도전막과 같은 용도의 경우, 상기 융합 금속 나노와이어 네트워크는 양호한 광 투과도를 유지하는 것이 바람직하다. 네트워크의 생산공정도 상당히 투과도에 영향을 미칠 수 있지만, 일반적으로, 광 투과도는 로딩량에 반비례한다. 광 투과도는 기관을 투과한 광에 비례하여 판단될 수 있다. 예를 들어, 본원에 기재된 도전막의 투과도는 UV-Visible 분광 광도계의 사용 및 지지 기관 및 도전막을 통한 총 투과도를 측정함으로써 산출될 수 있다. 투과도는 입사광 강도 (I_0)에 대한 투과광 강도 (I)의 비율이다. 필름의 투과도 (T_{film})는 총 투과도(T)를 지지 기관의 투과도(T_{sub})로 나눔으로써 산출될 수 있다. ($T = I/I_0$ 및 $T/T_{\text{sub}} = (I/I_0)/(I_{\text{sub}}/I_0) = I/I_{\text{sub}} = T_{\text{film}}$) 가시 스펙트럼에 걸쳐 양호한 광 투과도를 가지는 것이 일반적으로 바람직하지만, 편의상 본원에서 광 투과도는 550nm의 광 파장에서 기록된다. 융합 네트워크에 의해 형성된 막은 일부 실시예는 550nm에서 약 80% 이상, 다른 실시예에서 약 85% 이상 및 또 다른 실시예에서 약 90% 이상의 투과도를 가진다. 투명 중합체 기관 상의 필름 투과도는 표준방법 ASTM D1003 ("투명 플라스틱의 헤이즈 및 시각 투과율에 대한 표준 테스트 방법")을 통해 판단될 수 있으며, 인용에 의해 본원에 통합되었다. 상기한 바와 같이, 낮은 전기 저항과 양호한 광 투과도의 상관성은 특히 바람직할 수 있다. $20\text{ Ohm}/\text{sq}$ 내지 약 $150\text{ Ohm}/\text{sq}$ 의 시트저항을 갖는 일부 실시예에서, 상기 막은 550nm에서 약 86% 이상, 다른 실시예에서 약 88% 이상 및 또 다른 실시예에서 약 89% 내지 약 92%의 광 투과도를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 막은 약 $75\text{ Ohm}/\text{sq}$ 이하의 시트 저항 및 550nm에서 약 85% 이상의 투과도를 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 막은 약 $175\text{ Ohm}/\text{sq}$ 이하의 시트 저항 및 550nm에서 90% 이상의 투과도를 가질 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 광 투과도의 추가적 범위를 이해할 것이다.

[0047] 소결 금속 네트워크는 바람직하게 낮은 시트 저항을 가지면서, 높은 가시광 투과도와 함께 낮은 헤이즈 또한 가질 수 있다. 헤이즈는 상기 ASTM D1003에 기초하여 헤이즈 미터를 사용하여 측정될 수 있다. 일부 실시예에서, 소결 네트워크 막은 약 0.5% 이하, 다른 실시예에서 약 0.45% 이하 및 또 다른 실시예에서 약 0.4% 이하의 헤이즈 값을 가질 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명

의 내용에 따른 헤이즈의 추가적 범위를 이해할 것이다.

- [0048] 하기 실시예에서 설명한 바와 같이, 본원에 기재된 가공 방법은 금속 나노와이어의 융합을 초래한다. 상기 융합은 낮은 수준의 전기저항에서 개선된 투과율 및 향상된 전기 전도성 달성에 기여하는 것으로 여겨진다. 융합은 가공단계 동안 인접한 나노와이어의 접촉점 부근에서 일어나는 것으로 여겨진다. 따라서, 융합은 말단 대 말단 융합, 측면 대 측면 융합 및 말단 대 측면 융합을 포함할 수 있다. 융합의 정도는 가공 조건에 관련될 수 있다. 후술하는 바와 같이, 짧은 가공 시간은 나노와이어 네트워크의 손상이 없는 양호한 융합에 기여하는 것으로 여겨진다.
- [0049] 일반적으로, 적합한 기관들은 특정한 적용에 따라 바람직하게 선택될 수 있다. 기관 표면은, 예를 들어 중합체, 유리, 무기 반도체 물질, 무기 유전 물질, 중합체 유리 라미네이트, 또는 이의 복합재 등을 포함할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 염화폴리비닐, 불소 수지, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리실록산, 폴리에테르에테르케톤, 폴리노르보르넨, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리카보네이트, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 물질은 융합 금속 나노와이어 네트워크의 위로 중합체 오버코트를 가질 수 있으며, 상기 오버코트 중합체는 기관으로 상기 나열된 중합체를 포함할 수 있다. 또한, 반사 손실의 감소 및 적층체의 전체 투과도를 향상시키기 위해 다른 층이 도전막 및 기관 사이에 또는 상부에 추가될 수 있다.
- [0051] 나노와이어 네트워크의 가공
- [0052] 향상된 전기 전도성 및 광 투과도는 할로젠 음이온을 포함하는 화합물과 증착된 금속 나노와이어 필름의 단시간 처리로 얻어지는 것이 밝혀졌다. 전기 전도도의 바람직한 증가는 융합 구성요소의 증기 전달 또는 용액 기반 전달 모두를 통해 달성되었다. 상기 융합은 높은 수준의 광 전도도를 유지하면서 낮은 표면 전기 저항을 달성한다.
- [0053] 상기 금속 나노와이어 네트워크의 형성은 적합한 액체 내 금속 나노와이어의 분산액의 형성 및 선택된 기관 표면 위에 분산액의 도포를 포함한다. 분산액의 농도는 생성된 코팅의 바람직한 정도의 균일함을 제공하기 위해 양호한 나노와이어 분산액을 얻도록 선택될 수 있다. 상기 코팅 용액은 일부 실시예에서 약 0.1중량% 내지 약 5.0%의 금속 나노와이어, 다른 실시예에서 약 0.25중량% 내지 2.5중량% 금속 나노와이어를 포함할 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 금속 나노와이어 농도의 추가적 범위를 이해할 것이다. 유사하게, 상기 분산액을 형성하기 위한 액체는 상기 나노와이어의 양호한 분산을 달성하기 위해 선택될 수 있다. 예를 들어, 에탄올 또는 이소프로필 알콜과 같은 수성 용매, 알코올, 메틸에틸케톤과 같은 케톤계 용매, 톨루엔 또는 헥산과 같은 유기 코팅 용매 등 또는 이들의 혼합물은 일반적으로 금속 나노와이어에 양호한 분산제이다.
- [0054] 적당한 코팅 방법으로는 딥(dip) 코팅, 스프레이(spray) 코팅, 나이프 에지(knife edge) 코팅, 바(bar) 코팅, 메이어 막대(Meyer-rod) 코팅, 슬롯 다이(slot-die), 그라비어(gravure), 스핀(spin) 코팅 등을 사용할 수 있다. 분산액으로 코팅을 형성한 후, 상기 나노와이어 네트워크는 액체를 제거하기 위해 건조될 수 있다. 이후 나노와이어의 건조된 막은 나노와이어 융합을 달성하기 위해 가공될 수 있다.
- [0055] 융합의 첫번째 단계는 HCl, HBr, HI 또는 이들 혼합물의 증기와 같은 산 할라이드 증기로 수행될 수 있다. HF 또한 사용될 수 있지만, HF는 일부 기관 물질에 부식성이 있을 수 있으며, 더 유독성이다. 보다 상세하게는, 건조된 코팅은 짧은 시간 동안 산 할라이드의 증기에 노출될 수 있다. 할라이드 수소 화합물은 기체이며, 물 및 알콜과 같은 다른 극성 용매에 용해된다. 일반적으로, 상기 금속 나노와이어 막의 융합을 위한 증기는 가스층 또는 수소 할라이드 화합물의 용액에서 발산되는 증기로부터 생성될 수 있다. 나노와이어 네트워크를 형성하기 위해 산성 증기는 신속하게 예를 들어 약 10초 동안 코팅 위로 전달될 수 있다. 상기 나노와이어를 포함하는 코팅은 일반적으로 약 4분 이내로, 추가 실시예에서 약 2초 내지 약 3.5분 및 다른 실시예에서 약 5초 내지 약 3분동안 산성 증기로 가공될 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 가공 시간의 추가적 범위를 이해할 것이다.
- [0056] 다른 실시예에서, 초기 금속 나노와이어는 할라이드 음이온을 포함하는 용액으로 융합될 수 있다. 보다 상세하게는, 용해된 산 할라이드, 용해된 금속 할라이드 염 또는 이들의 조합을 포함하는 용액. 할라이드 용액을 형성하기에 적합한 조성물은, 예를 들어, HCl, HBr, HF, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KCl, MgCl₂, CaCl₂, AlCl₃, NH₄Cl, NH₄F, AgF, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특히, NaCl, NaBr 및 AgF는 특히 바람직한 융합 성질을 제공

한다. 일반적으로, 할라이드 용합 용액은 금속 나노와이어를 용합하기 위해 금속 나노와이어를 포함하는 이전에 형성된 코팅에 첨가될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 할라이드 조성물은 금속 나노와이어와 용제가 동시에 증착되도록 코팅으로 증착되는 금속 나노 분산액과 조합될 수 있다. 용제가 금속 나노와이어와 함께 금속 나노와이어 분산액에 포함되는 경우, 별도의 용제 또한 용제의 추가량을 더하기 위해 금속 나노와이어 코팅 상에 전달될 수 있다.

[0057] 용제의 별도 적용에 대한 용액은 할라이드 이온을 일반적으로 약 0.01mM 이상, 일부 실시예에서 약 0.1mM 내지 약 10M, 다른 실시예에서 약 0.1M 내지 약 5M의 농도로 포함한다. 상기 금속 나노와이어는 딥 코팅, 분무 등과 같은 임의의 적절한 방식을 사용하여 할라이드 용액과 접촉될 수 있다. 다른 방법으로서, 또는 추가적으로, 할라이드 염 또는 산은 나노와이어 및 할라이드 혼합물을 형성하기 위해 약 0.01mM 내지 약 1M, 다른 실시예에서 약 0.05mM 내지 약 50mM 및 또 다른 실시예에서 약 0.5mM 내지 약 10mM의 범위에서 나노와이어의 분산액에 직접 첨가될 수 있다. 이후 상기 혼합물은 코팅을 형성하기 위해 상기한 바와 같이 기판 표면에 코팅된다. 막 형성 단계는 이미 존재하는 용제로 막의 직접 형성을 초래한다. 할라이드 음이온을 포함하는 용액이 금속 나노 코팅 용액과, 별도의 용합 용액과 또는 둘 모두와 제공되는지 여부에 상관없이, 상기 코팅 내 나노와이어는 용매의 제거 및 할라이드 이온의 포화로 용합 나노와이어 네트워크를 형성한다. 이론에 의해 한정하고자하는 것은 아니지만, 상기 나노와이어 네트워크의 형성은 용매가 건조 막을 형성하기 위해 코팅으로부터 완전히 제거되면, 용합 단계는 건조 단계시 할라이드 음이온의 농도에 관련이 있는 것으로 여겨진다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 농도의 추가적 범위를 이해할 것이다.

[0058] 실온에서의 수행이 필수적인 것은 아니지만, 네트워크로 금속 나노와이어를 용합하는 화학 반응은 실온에서 수행될 수 있다. 따라서, 일반적으로 얻어진 구조의 상당한 변화 없이 상기 구조는 적당히 냉각 또는 가열될 수 있다. 건조는 증발을 가속하기 위해 막 상의 압력을 감소시키거나 감소시키지 않은 채 상온 또는 더 낮은 온도에서 증발시켜 천천히 실행될 수 있지만, 소결 조제가 용액으로 제공되는 실시예에 있어서, 상기 용매는 공정의 부분으로서 증발되며, 건조 공정을 가속하기 위해 약간의 가열이 바람직할 수 있다. 상기 온도의 변화는 에너지 소모를 수반하므로 처리 결과가 크게 변화되지 않는 경우라도 일반적으로 재료를 과도하지 않게 가열하거나 냉각하는 것이 바람직하다. 처리 온도는 기판과 같은 임의의 구성요소가 용해되거나 악영향을 받는 온도보다 훨씬 아래로 유지될 수 있다. 요약하면, 일반적으로 본원에 기술된 공정은 실온 등 적당한 온도 근처에서 수행될 수 있으며, 처리 온도는 일반적으로 포함된 물질의 용융 온도보다 상대적으로 낮게 선택될 수 있다. 선택된 온도는 처리 비용, 처리 설비 및 처리 시간과 같은 실질적인 문제에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0059] 용합 단계가 완료된 후, 용합 금속 나노와이어 네트워크는 최종 생성물을 형성하기 위한 모든 추가 공정을 위해 준비되었다. 예를 들어, 금속 나노와이어를 포함하는 네트워크 막 또는 코팅은 작용하지 않은 소결 조제를 제거하기 위해 세정 및/또는 보호 코팅으로 캡슐화될 수 있다. 낮은 전기 저항을 가진 높은 투과도로 인해, 용합 나노와이어 네트워크는 태양 전지, 디스플레이, 터치 스크린, 태양 윈도우, 커패시터 스위치 등에 사용될 수 있는 투명 도전성 전극, 투명 복합 재료의 형성에 적합하다.

[0061] 패턴닝

[0062] 본원에 기재된 처리 방법은 막에 걸쳐 바람직한 광학 투명성을 가진 낮은 도전 영역 및 도전 영역의 패턴을 형성하기 위한 막의 효율적인 패턴닝을 위해 사용될 수 있다. 특히, 소결 공정은 화학적으로 행해지기 때문에, 금속 나노와이어 막의 선택된 부분에 대한 소결 조제의 제어된 전달은, 상기 소결 조제와 막이 접합한 부분에서 소결 금속 네트워크를 형성할 수 있다. 물론, 소결 조제 전달의 제어는 패턴이 적절한 용도에 대해 효과적이기 위해 완벽할 필요는 없다.

[0063] 기판 표면상의 도전 네트워크의 특정 패턴은 일반적으로 목적하는 생성물로 유도된다. 도전성 소결 네트워크를 포함하는 표면의 비율은 일반적으로 선택된 디자인에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 소결 네트워크는 기판 표면의 약 1% 내지 약 99%, 다른 실시예에서 약 5% 내지 약 85% 및 또 다른 실시예들에서, 표면의 약 10% 내지 약 70%를 포함한다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 표면 피복률의 추가적 범위를 이해할 것이다. 상기 표면상의 소결 네트워크는 도 1f의 H에 도시된 바와 같이 단일 경로(21) 또는 도 1f의 I에 도시된 바와 같이 복수의 전기 전도성 경로(23, 25 및 27)로 도전성 패턴을 형성할 수 있다. 도 1f의 I에 도시된 바와 같이, 상기 소결 영역은 세 개의 다른 전기 전도성 영역(23, 25 및 27)을 형성한다. 단일 연결된 도전성 영역 및 세 개의 독립적으로 연결된 도전성 영역이 도면에 도시되었지만, 두 개, 네 개 또는 그 이상의 독립적 도전 경로 또는 영역은 원하는 대로 형성될 수 있다. 마찬가지로, 특정 도전 영역의 형상은 원하는 대로 선택될 수 있다.

- [0064] 상기 표면의 네트워크 영역 및 비-소결된 나노와이어 영역의 전기 전도성의 차이는 바람직한 기능을 제공할 수 있다. 덜 큰 차이도 여전히 효과적일 수 있지만, 일반적으로 실시예에 기재된 바와 같이 소결 영역 및 비-소결 영역 간의 전기 전도성의 차이는 매우 클 수 있다. 일반적으로, 상기 비-소결 금속 나노와이어 영역의 시트 저항은 소결 금속 네트워크의 시트 저항에 비해 약 5 배 이상이며, 다른 실시예에서 약 100 배 이상, 또 다른 실시예에서 약 1000 배 이상, 그리고 또 다른 실시예에서 최소 약 1,000,000 배 또는 그 이상이다. 측정 스케일의 제한으로 인해 매우 높은 저항 값을 측정하기 어려울 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 명시된 범위 및 본 발명의 내용에 따른 추가적 범위를 이해할 것이다. 소결 네트워크의 코어-셸 구조로 인해 상기 막의 소결 네트워크 영역의 광학적 성질은 비소결 영역과는 다를 수 있지만, 가시광에 대한 광 투과도는 소결 금속 네트워크와 비소결 금속 나노와이어 막이 대략 동일하다.
- [0065] 금속 나노와이어 막의 소결 및 비소결 영역의 패턴은 소결 조제의 선택적 전달에 의해 구동될 수 있다. 따라서, 금속 나노와이어 막은 표면에 처음 전달될 수 있다. 일반적으로, 금속 나노와이어 막은 표면 또는 그의 일부 적절한 부분에 걸쳐 상대적으로 균일하게 전달될 수 있다. 물론, 상기 표면의 부분은 나노와이어 막으로 전혀 코팅되지 않은 채 남아있을 수 있으며, 패턴링은 나노와이어 막을 가진 표면의 부분 즉, 막의 소결 및 비소결 부분과 관련있다.
- [0066] HCl 증기와 같은 증기 소결 조제의 사용으로, 기관의 선택된 부분은 비소결된 채 남으며 증기로부터 마스킹되거나 접촉이 차단된다. 그 후, 금속 나노와이어 막의 마스킹하지 않은 부분은 소결 금속 네트워크를 형성하기 위해 소결 증기와 접촉된다. 마스크 또는 다른 커버는 소결 조제와의 접촉 완료 후 제거될 수 있다.
- [0067] 소결 조제를 포함하는 액체 용액이 금속 막 나노와이어에 적용되는 경우, 소결 용액은 소결을 수행하기 위해 필름의 선택된 부분들로 전달될 수 있다. 잘 밀봉된 마스크는 막의 선택된 부분이 액체 소결 조제와 접촉하는 것을 방지하기 위해 이용될 수 있지만, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 또는 다른 적절한 인쇄 방법을 사용하여 필름의 원하는 부분을 따라 액체 소결 조제를 인쇄하는 것이 바람직할 수 있다. 액상 소결 조제의 특성은 특정 인쇄 방법에 적합하도록 조절될 수 있다. 소량의 액상 소결 조제는 바람직한 소결을 제공하기 위해 전달될 수 있다. 상기 액체 및/또는 인쇄 단계는 선택된 영역에 걸쳐 소결을 일으키기 위해 소결액의 확산을 제한하거나 확산을 조절하여 제어될 수 있다.
- [0068] 상기 투명 도전막의 효율적인 패턴링은 특정 디스플레이 및/또는 터치 센서 용도에 매우 효과적일 수 있다. 특히, 터치 센서는 터치 센서에 대응하는 패턴을 제공하기 위해 도전 영역의 패턴을 바람직하게 가질 수 있으며, 투과도는 상기 1F 및 1G에 도시한 바와 같이 패턴 아래 디스플레이 등의 시각화를 제공한다. 패턴화된 터치 센서의 형성을 위한 패턴화된 투명 도전 전극의 사용은 예를 들어 미국 특허 제8,031,180호 Miyamoto 등의 "터치 센서, 터치 센서를 구비한 디스플레이 및 위치 데이터 생성 방법" 및 미국 특허출원공개 제2012/0073947호 Sakata 등의 "좁은 프레임 터치 입력 시트, 그 생산방법 및 좁은 프레임 터치 입력 시트에 사용된 도전성 시트"에 설명되어 있으며, 인용에 의해 본원에 통합된다.
- [0069] 실시예
- [0070] ACS Materials 또는 Seashell Technology, LLC (CA, USA)로부터 구입한 규격이 다양한 은 나노와이어를 하기 실시예에 사용하였다. 상기 은 나노와이어의 특성은 60nm의 평균 직경 및 10마이크론의 평균 길이 또는 115nm의 평균 직경 및 30마이크론의 평균 길이이다.
- [0071] 실시예 1- HCl 증기 처리를 사용한 투명 도전 물질의 제조
- [0072] 본 실시예는 전기 전도성을 극적으로 향상시키기 위해 은 나노와이어의 용합을 화학적으로 구동시키도록 증기 기반 용제를 사용하는 가능성을 보여준다.
- [0073] 시판 은 나노와이어(AgNWs)는 AgNWs 분산액을 형성하기 위해 에탄올, 이소프로판올과 같은 알코올에 분산되었다. 상기 AgNWs 분산은 일반적으로 0.1 내지 1.0중량% 범위이다. 상기 분산액은 스프레이 코팅 또는 핸드-드로운 로드 오프로치(hand-drawn rod approach)를 이용하여 AgNWs 막으로 유리 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 표면 상에 증착(deposit) 되었다. 이후 상기 AgNWs 막은 용제로서 HCl 증기에 짧게 노출되었다. 보다 상세하게는, 상기 AgNWs 막은 약 10 초 동안 실온에서 농축 HCl 용액의 HCl 증기에 노출되었다. 두 개의 서로 다른 공급 업체(벤더)의 AgNWs가 사용되었다. 상기 AgNWs 막 처리단계 전후의 시트 저항 및 투과도를 측정 및 기록하였다. 첫 번째 벤더의 AgNWs 데이터는 표 1에 제시되었으며, 두 번째 벤더 AgNWs의 데이터는 표 2에 제시되어있다.

표 2

[0074]

샘플번호	HCl 이전 시트 저항(ohm/sq)	HCl 이후 시트 저항(ohm/sq)
1	10000000	660
2	83000	60
3	10000000	1909
4	10000000	451
5	800000	113.4
6	695000	30
7	10000000	62
8	399000	562
9	14,200	53.4
10	10000000	283
11	10000000	1260
12	10000000	364
13	10000000	6700
14	10000000	1,460
15	10000000	70.5
16	10000000	2280
17	10000000	155
18	10000000	1654
19	10000000	926

표 3

[0075]

샘플번호	HCl 이전 시트 저항(ohm/sq)	HCl 이후 시트 저항(ohm/sq)
1	13180	253
2	6200000	244
3	6030	115
4	32240	43.6
5	4300000	68.3
6	10000000	1060
7	10000000	47.5
8	3790	61.7
9	4690	42.4
10	404	37.5

[0076]

큰 수치 범위가 포함되기 때문에, 작은 수 또한 그래프로 가시화될 수 있도록, 데이터는 도면에 대수(logarithmic) 형식으로 도시되었다. 표 1의 데이터는 도 2에 도시되었다. 표 2의 데이터는 도 3에 도시되었다. 표 1 및 표 2의 전기 전도도 결과에 대응하는 필름은 가시광에 대응하는 적당한 투과도에 적당한 로딩을 가졌다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 AgNWs 막의 전도도는 HCl 증기 처리 단계 후 4 내지 5자릿수 이상 향상되었다. 또한, 상기 AgNWs 필름은 550nm에서 75% 이상의 투과도를 보였으며, 이는 HCl 증기 처리 단계 이후 0.5% 이하의 감소이다. 유사하게, 도 3에서, 극적인 전도성 향상이 관찰되었다. 정착 후 나노와이어 네트워크의 특성은 상기 두 세트의 나노와이어에 대한 초기 나노와이어의 특성에 비해 비교적 독립적이지만, 상기 연장된 나노와이어는 융합 이전에 비해 전체적으로 감소된 전기 저항을 보인다. 추가적 AgNWs 막은 550nm에서 85% 이상의 투과도를 갖도록 형성되었다. 상기 막은 약 10초 동안 HCl 증기로 처리되었으며, HCl 증기 처리 전후 AgNWs 막의 시트 저항을 측정하였다. 한 세트의 샘플에 대한 결과는 표 3에 제시되었고, 다른 세트의 샘플에 대한 결과는 도 4에 도시되었다. 특히 도 4에서 샘플 2, 3 및 4는 막의 투과도를 85% 이상으로 유지하면서 시트 도전성 30 내지 50 ohm/sq을 가진다. 표 3에 나타난 결과는 시트 저항 값 50 Ohm/sq 이하에서 550nm의 빛으로 90% 이상의 투과도를 얻는 능력을 명확하게 보여준다.

표 4

소결 이전 저항	소결 이후 저항	550nm 에서 투과도 (도전막에 한하여)
801	45	89.1
$>10^6$	40	88.9
$>10^6$	33	88.1
$>10^6$	20	87.8
$>10^6$	46	90.6
$>10^6$	182	92.4
$>10^6$	129	91.6
$>10^6$	85	89.2

[0077] 실시예 2 - 은 나노와이어의 융합에 대한 관찰 본 실시예는 화학 용제와의 접촉의 결과로 나노와이어의 물리적 융합에 대해 보여준다.

[0079] 실시예 1에서 관찰되는 급격한 전도성의 향상은 일부 은 나노와이어에 대한 인접한 은 나노와이어의 융합에 기인한 것일 수 있다. 처리 전 은 나노와이어의 주사 전자 현미경사진(SEM)은 수득되었으며, 도 5에 도시되어 있다. 도 5에 도시된 바와 같이, 은 나노와이어의 (원으로 지시된) 단부 일부가 서로 접촉하는 것처럼 보이지만 단부는 서로 융합된 것으로 보이지 않는다. 또한, (도면 중 화살표로 지시된) 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 코팅이 막대 주위에 존재하는 것을 볼 수 있다. 비교를 위해, 도 5에 도시된 상기 은 나노와이어는 10 분 동안 100 °C 에서 가열되었다. 가열 후 전도성의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다. 열처리 후 은 나노와이어의 SEM 현미경 사진은 수득되었으며, 도 6에 도시되어 있다. 도 6에 도시된 바와 같이 가열은 단부를 융합한 것으로 나타나지 않으며, 나노와이어의 (원으로 지시된) 단부 일부가 서로 융합된 것으로 보이지 않는다. 도 7에 도시된 바와 같이 HCl 증기 처리 단계 후 나노와이어 네트워크에 대한 주사전자현미경 사진이 수득되었으며, 도 7에 도시되어 있다. HCl 처리 단계 후 도 7에서 상기 은 나노와이어의 SEM은 서로 융합된 은 나노와이어의 (원으로 지시된) 단부를 보이며, 인접한 나노와이어 사이가 접촉된 다른 영역이 융합 은 나노와이어 네트워크의 형성과 유사하게 융합한것으로 여겨진다.

[0081] 실시예 3 - 할라이드 용액 처리 단계를 사용한 투명 도전 물질의 제조

[0082] 본 실시예는 네트워크의 할라이드 음이온 용액 처리에 의한 전기 저항의 감소를 보여준다.

[0083] 보다 상세하게는, 상기 AgNW 막을 처리하기 위해 50mM의 에탄올 내 AgF 또는 NaCl 용액이 사용되었다. 용제 용액을 사용하는 경우, 상기 AgNWs 막은 상기 용제 용액에 약 10 내지 약 30초 동안 침지 또는 커버되거나, AgF 또는 NaCl의 희석액으로 AgNW 위에 (에탄올로) 스프레이 코팅되었다. 이후 AgNWs는 건조될 수 있다. 할라이드 용액 처리 전후의 AgNWs 막의 시트 저항을 측정하였으며, 상기 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8에 도시된 바와 같이 AgF 처리된 샘플은 NaCl 처리된 샘플보다 더욱 명백한 향상을 보이면서, 할라이드 용액으로 처리된 상기 AgNW 막의 급격한 전도성의 향상 또한 관찰되었다. 일반적으로, 잔류 염분이 제거된 경우, 광 전도도는 근소하게 (<5 %) 1% 이하로 변동했다. 잔류 염분은 물 또는 에탄올을 부드럽게 분사하여 제거하였다.

[0084] 미미한 투과도의 변화와 급격한 전도성의 향상은 투명 전도체 적용에 중요하다. 투명 도체의 도전율은 예를 들어 AgNWs와 같은 도전 물질을 더 첨가함으로써 개선되지만, 투과도를 대폭 감소시킬 수 있다. 본원에 기재된 방법 및 단계는 투과도를 감소시키거나 나노와이어를 추가로 첨가하지 않으면서 나노와이어 물질의 전도성을 급격하게 향상하기에 편리하고 비용적으로 효율적인 방법을 제공한다.

[0085] 실시예 4 - HCl 증기를 사용한 낮은 헤이즈 투명 전도성 물질

[0086] 본 실시예는 HCl 증기를 사용하여 은 나노와이어로 코어-셸 구조를 형성하는 능력을 보여주며, 상기 구조는 낮은 헤이즈를 가지며 투과도를 유지하면서 극적으로 향상된 전기 전도도를 가진다.

[0087] 약 35nm의 직경 및 15 내지 20마이크론 길이의 시판 은 나노와이어(AgNWs) 는 AgNWs 분산액을 형성하기 위해

예를 들면 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올에 분산시켰다. AgNWs 분산액은 통상적으로 약 0.2중량%의 농도를 갖는다. 이후 상기 분산액은 드로우 다운 Meyer Rod (로드 10)를 사용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 표면 상에 캐스팅 하여 샘플 31 내지 41로 하였다. 상기 AgNWs 막 샘플은 AgNWs를 서로 소결하여 코어-셸 포물레이션을 형성하기 위해 약 5초간 HCl 증기에 노출되었다. 소결 단계 전후 상기 AgNWs 막의 시트 도전성은 R-체크 휴대용 4점법 또는 은 페이스트를 정사각형을 만들어 칠하는 방법을 사용하여 측정되었다. 상기 AgNWs 막 샘플의 총 투과도(TT) 및 헤이즈는 BYK Gardner Haze Meter를 사용하여 측정하였다. BYK 기기는 ASTM D 1003의 표준에 기초한 광학 특성을 평가하기 위해 디자인된다. AgNWs 샘플 31 내지 41의 데이터는 하기 표 4에 제시되었다. 투과도 (%) 및 헤이즈는 오직 도전막으로부터 즉, 순수 중합체 기판의 광학 특성은 차감된 채 수득되었다. 소결 전후 상기 막 샘플의 전도성은 대수 비율로 도 9에 도시되었다. 도 9에 도시된 바와 같이, 소결 조제 증기 처리 이후 전도성의 급격한 향상이 관찰되었다.

표 5

샘플	소결 전		소결 후		
	$R_s \Omega/\square$	%T	$R_s \Omega/\square$	%T	헤이즈
31	$>10^4$	99.1	135	99.0	0.65
32	$>10^4$	99.1	128	99.1	0.61
33	$>10^4$	99.0	178	98.9	0.10
34	$>10^4$	98.2	204	98.1	0.23
35	10^3	98.9	120	98.7	0.43
36	10^3	98.9	191	98.9	0.46
37	10^3	99.0	122	99.0	0.34
38	$>10^4$	99.4	105	99.1	0.47
39	$>10^3$	98.1	150	98.1	0.92
40	$>10^4$	98.5	198	98.5	0.53
41	10^3	98.6	306	98.6	0.52

실시에 5 - 별도로 추가한 플루오르화 염을 소결 용액으로 사용한 투명 전도성 물질 본 실시예는 나노와이어를 접합하여 높은 투명성을 유지하면서 도전성이 대폭 향상된 코어-셸 구조를 형성하기 위해 소결 조제로 플루오르화 염을 사용하는 가능성을 보여준다.

직경 약 40nm 및 길이 15 내지 20마이크론의 시판 은 나노와이어 (AgNWs)는 AgNWs 분산액을 형성하기 위해 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올에 분산되었다. AgNWs 분산액은 통상적으로 약 0.2중량%의 농도를 갖는다. 이후 상기 분산액은 드로우 다운 Meyer Rod (로드 10)를 사용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 표면 상에 캐스팅 되어 AgNWs 막 샘플 42 및 43으로 하였다. 샘플 42 및 43 각각은 3개가 한벌로(with triplicates) 형성되었다. 이후 AgNWs 막 샘플 42 및 43은 소결 단계 수행을 위해 약 5초간 LiF 또는 NaF 용액에 각각 침지되었다. LiF 또는 NaF 용액의 농도는 약 1.0mM 이었다. 상기 침지된 필름을 코어-셸 금속 네트워크를 형성하기 위해 질소로 건조시켰다. 소결 전후 막 샘플 42 및 43의 전도성은 대수 비율로 도 10의 A 및 B에 각각 도시되었다. 상기 형성된 필름은 일반적으로 약 85 % 이상의 높은 투과도를 갖는다.

실시에 6 - AgNWs 및 플루오르화 염의 혼합물을 사용한 투명 전도성 물질

본 실시예는 낮은 헤이즈를 가지며 높은 투과도를 유지하면서 전기 전도도가 극적으로 향상된 코어-셸 구조를 형성하는 은 나노와이어 및 플루오르화 염의 혼합물을 보여준다.

평균 직경 약 40nm 및 평균 길이 15 내지 20마이크론의 시판 은 나노와이어 (AgNWs)는 AgNWs 첨가 분산액을 형성하기 위해 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올에 분산되었다. 약 1.0 내지 5.0mM 농도의 AgF 및 AlF₃ 용액은 이소프로판올(IPA)과 같은 알코올에 형성되었다. 이후 AgNWs 첨가 분산액은 AgF 및 AlF₃ 용액에 각각 첨가되어 혼합 용액 44 및 45을 형성하였다. 상기 혼합 용액에서 AgNWs의 농도는 약 0.2중량%이었다. 이후 상기 혼

합 용액 44 및 45는 드로우다운 Meyer Rod (로드 10)를 사용하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 표면 상에 캐스팅 되어 AgNWs 막 샘플 44 및 45로 되었다. 샘플 44 및 45 각각은 3개가 한벌로 형성되었다. 이후 막 샘플 44 및 45는 코어-셸 포플레이션을 형성하기 위해 약 5초 동안 열선총(heat gun)을 사용하여 건조되었다. 샘플 44 및 45의 각각의 세 쌍(triplicate)에 동일한 과정이 진행되었다. 소결 전후 막 샘플 44 및 45의 전도도는 대수 비율로 각각 도 11의 A 및 B에 도시되었다. 상기 막은 일반적으로 약 85% 이상 및 일부 샘플에서는 약 89% 이상의 높은 투과도를 가졌다.

[0094] 실시예 7 - 소결 물질의 분석

[0095] 상기 실시예에의 소결 물질은 코어-셸 구조 및 소결의 더 바람직한 이해를 위해 분석 및 평가되었다. 소결 전후 샘플 42에 XPS (X선 광전자 분광법)를 수행하고, 결과를 도 12의 A 및 B에 각각 도시하였다. 도 12의 B에서 화살표 및 원으로 지시된 바와 같이, 셸 물질은 소결 단계 후에 형성되었다. 상기 샘플의 다른 요소들에 대응하는 강도의 정점은 하기 표 5에 분석 및 제시되었다.

표 6

[0096]

	C	N	O	F	Si	Ag
소결 전	68.1	1.7	25.3	-	4.2	0.7
소결 후	64.6	2.2	27.8	1.2	3.4	0.9

[0097] 상기 샘플은 또한 SEM으로 분석되었으며, 그 결과를 도 13의 A 내지 D에 나타내었으며, 상기 도 13의 A는 소결 이전 물질을 도시하고, 상기 도 13의 B 내지 D는 소결 이후 막을 도시한다. SEM에서 강도(휘도)의 차이는 벌크 물질의 값에 기초하여 $\rho_{core} \sim 1.7 \rho_{shell}$, $\sigma_{core} \gg \sigma_{shell}$ 로 다른 전도도 (σ) 및 밀도 (ρ)를 가지는 물질을 나타낸다. 따라서, 상기 SEM 사진은 소결 단계 후 코어-셸 구조의 존재에 대해 확인시켜준다. 셸 물질의 반사는 벌크로 0.12인 반면, 상기 코어 물질의 반사는 단지 벌크로 약 0.96에 불과하다. 염화는 벌크 물질은 약 2의 굴절률을 갖는 것으로 알려져있다. 이는 Bi et al., Chem. Commun. 2009, 6551-6553 "Ag/AgCl 코어-셸 나노와이어의 인시츄(in situ) 산화 합성 및 이들의 광촉매 특성"에서 AgNW가 Ag를 Ag/AgCl 코어-셸 형 구조로 변환되어 높은 투과도를 갖는 AgCl로 변환됨에 따라 흡수의 감소가 일어난다는 관찰과 일치한다. Bi 등은 상기 합성된 물질의 광촉매 양상을 연구하기 위해 AgCl/Ag 코어-셸 나노 와이어의 합성 방법을 설명했다. Bi 등에 의해 개시된 과정은 약 40분 가량 소요되며, 잠재적 투명 전도체로 상기 물질을 사용하였는가에 대한 논의는 이루어지지 않았다. Sun et al., Materials Letters 61 (2007) 1645-1648 "템플릿 방법에 의해 제조된 AgCl 나노 입자 나노와이어"는 AgCl 나노와이어 및 AgCl 나노 입자-나노와이어를 제조하는 방법에 대해 설명했다. 그러나, Sun 등은 코어-셸 형 구조의 형성 또는 상기 물질의 잠재적 투명 도전 물질로의 사용에 대해 논의하지 않았다. 사실, 현재 투명 도전막 적용에 있어서 AgF/Ag 또는 AgCl/Ag 코어-셸 물질의 사용에 관한 기존의 발표는 없다. 본원에 기술된 코어-셸 물질은 코어-셸 구조의 도입으로 더 나은 광학, 반사 및 헤이즈를 가질 것으로 기대된다.

[0098] HCl 증기 소결 전후 샘플의 표면 플라즈몬 공명은 측정되었으며 상기 결과는 도 14에 각각 전과 후의 샘플이 A 및 B로 도시되었다. 흡수의 감소 (투과도의 증가)는 샘플 B의 Ag 표면 플라즈마 공명의 감소에 기인하여 가공 샘플 B에서 관찰되었으며, 이는 은 플루오르화 셸의 형성과 일치한다.

[0100] 실시예 8 - HCl 증기로 처리된 또는 되지않은 패터화된 영역을 가진 AgNW 막

[0101] AgNW 막의 절반은 HCl로 처리하여, 처리된 영역과 처리되지 않은 영역의 특성을 측정하고 비교하였다.

[0102] 직경 약 35nm 및 길이 15 내지 20마이크론의 시판 은 나노와이어(AgNWs)는 AgNWs 분산액을 형성하기 위해 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올에 분산시켰다. 상기 AgNWs 분산액은 통상적으로 약 0.2중량%의 농도를 갖는다. 이후 상기 분산액은 드로우다운 Meyer Rod (로드 10)로 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 표면 상에 캐스팅되거나 블레이트 코팅되어(젖은 두께로 ≈ 25 마이크론) 약 2×2 인치(in) 사이즈의 AgNW 막 샘플 42 내지 46로 되었다. 샘플 막의 절반 영역 "A"은 약 1×2 인치로 HCl 증기에 약 5초간 선택적으로 노출되었으며, 나머지 절반 영역 "B"는 상기 HCl 노출로부터 보호되었다.

[0103] 두 영역의 550nm에서 투과도 및 시트 저항을 측정하고, 데이터는 아래 표 6에 제시되어있다. HCl 노출이 있거나 없는 AgNWs 막 샘플 영역 "a"와 "b"의 시트 전도도는 R 체크 휴대용 4침법을 사용 또는 은 페이스트를 정사각형 칠하여 측정되었다. 상기 κT 는 오직 상기 AgNW 막으로부터 즉, 순수 중합체 기판의 광학 특성은 차감된 채 수득

되었다. 막의 %T(총 투과도)은 %T 값 보다 1.5 내지 2.0% 증가될 것으로 예상된다. %T와 매우 근사한 값 외에, 동일한 막 상에 소결 및 소결되지 않은 영역을 시각적으로 구별하는 것은 매우 어렵다. 상기 막 샘플 영역 "a" 및 "b"의 전도도는 대수 비율로 도시되었다. 도 15에 도시된 바와 같이, HCl 증기 소결 조제로 처리 또는 처리되지 않은 영역 "a" 및 "b"의 저항 차이는 10^4 배 이상이다.

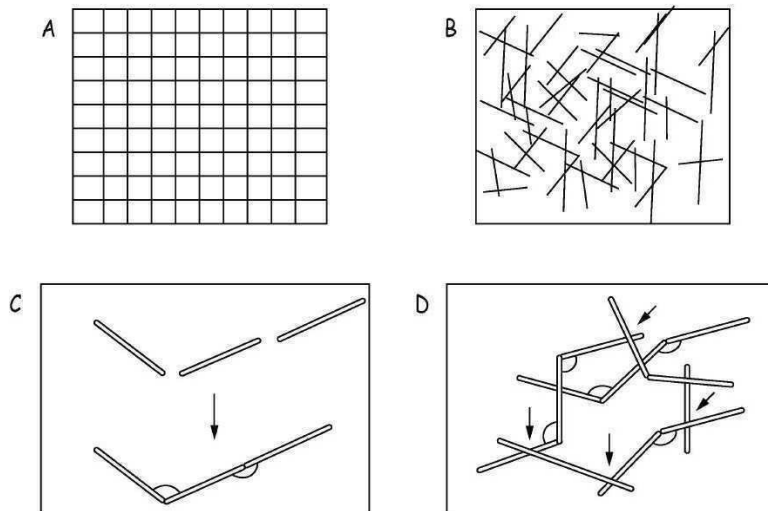
표 7

샘플/영역	소결 여부	$\Omega/\square$	%T
42a	비소결	>100k	88.2
42b	소결	187	88.1
43a	비소결	>100k	88.2
43b	소결	155	88.0
44a	비소결	>100k	87.0
44b	소결	112	87.2
45a	비소결	>100k	87.9
45b	소결	69	88.3
46a	비소결	>100k	87.8
46b	소결	152	88.4

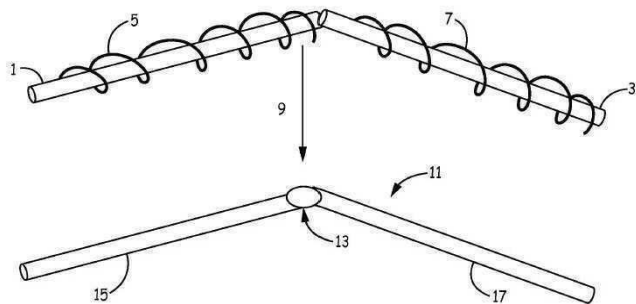
상기 실시예는 예시적인 것이며 제한하려는 것이 아니다. 추가 구현에도 청구범위에 속한다. 또한, 본 발명은 특정 실시예를 참조하여 기술하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 형태 및 세부 사항에 변화가 이루어질 수 있음을 인식할 것이다. 상기 인용에 의해 통합된 문헌은 본원 내용과 명시적으로 반대되는 것은 포함하지 않도록 제한된다.

도면

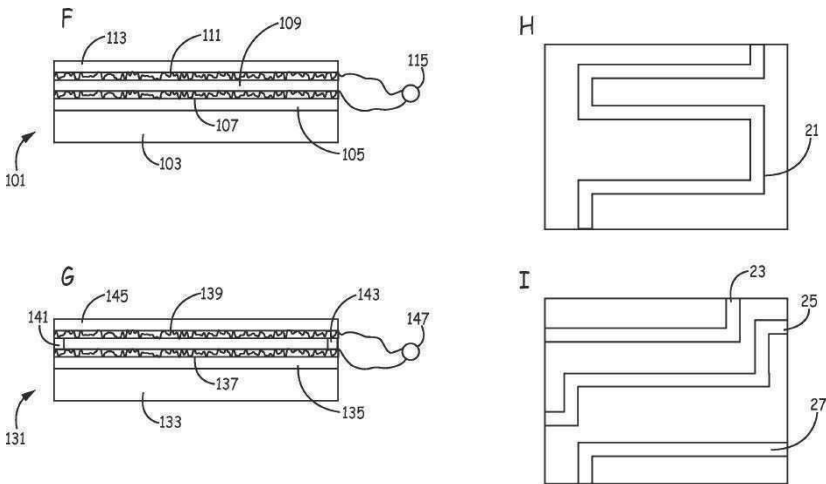
도면1



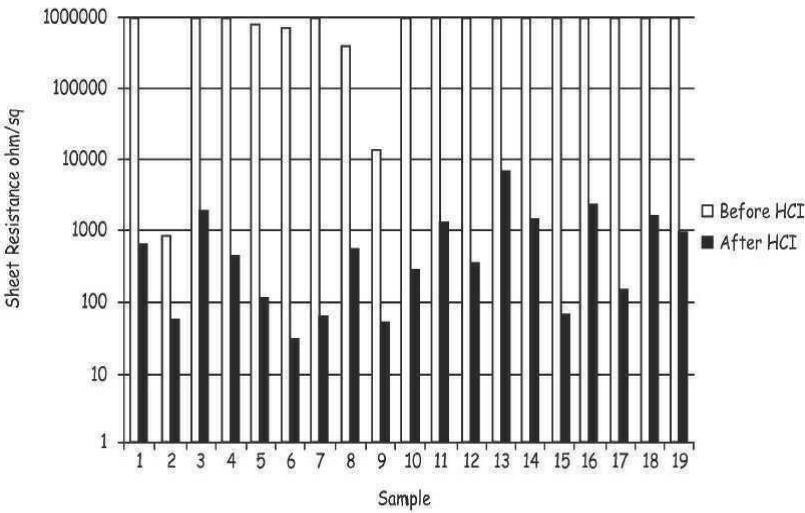
도면1e



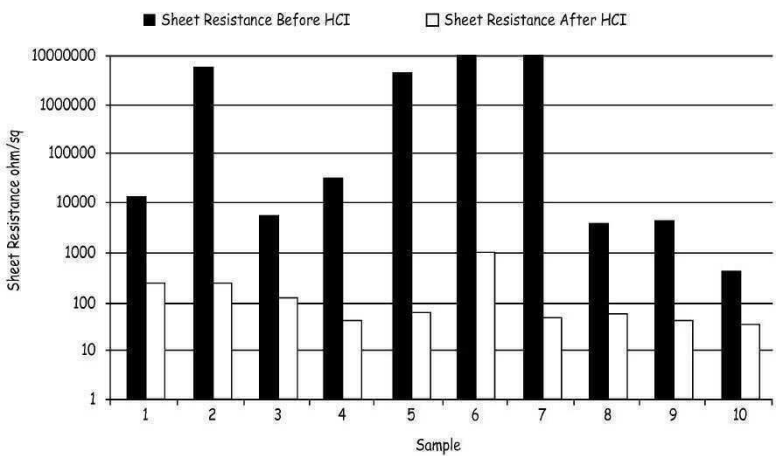
도면1f



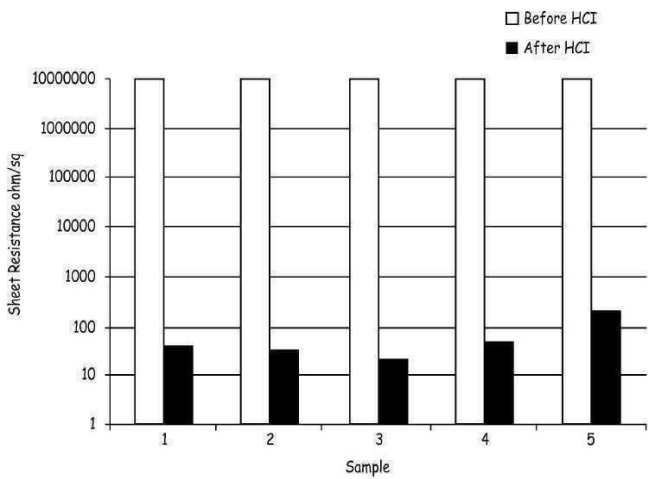
도면2



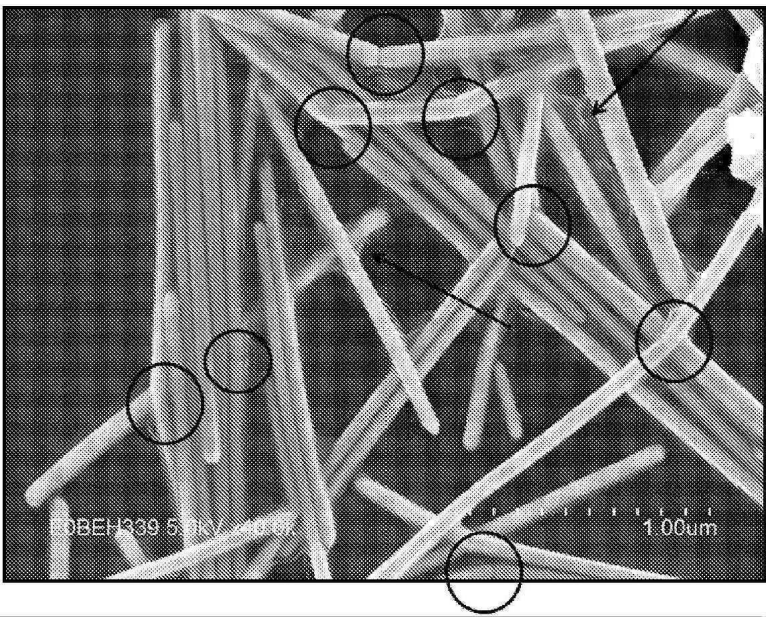
도면3



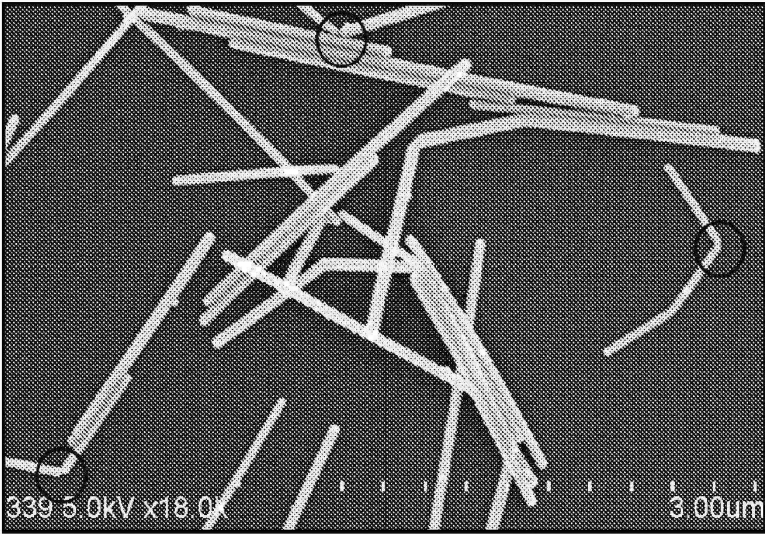
도면4



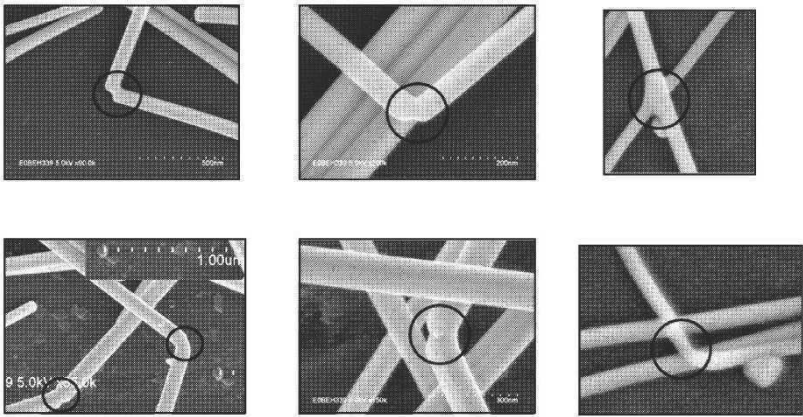
도면5



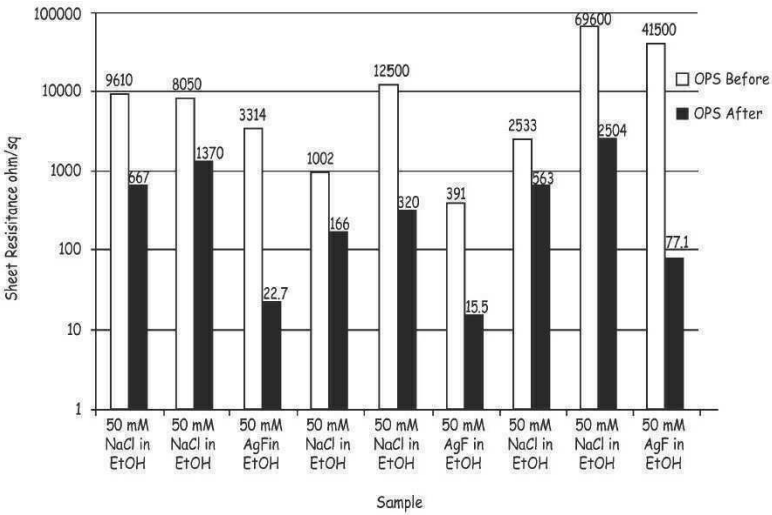
도면6



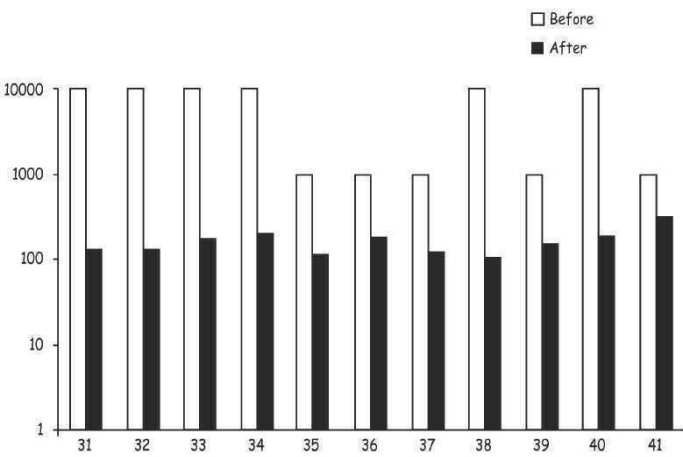
도면7



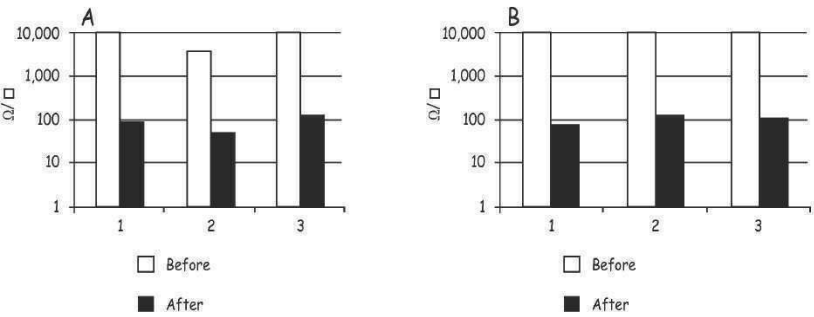
도면8



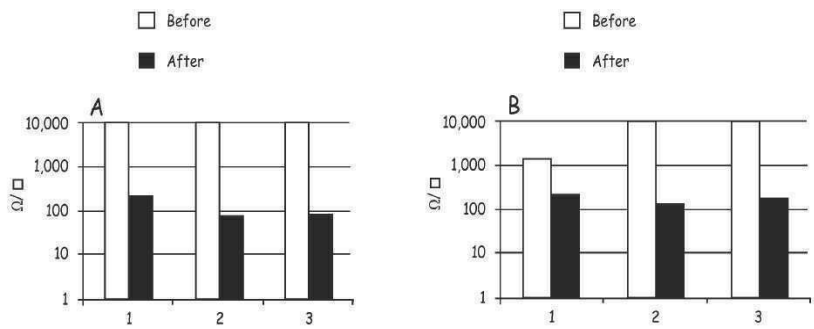
도면9



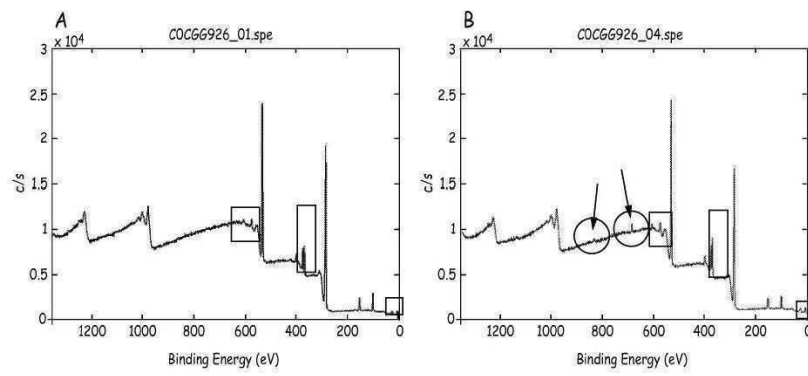
도면10



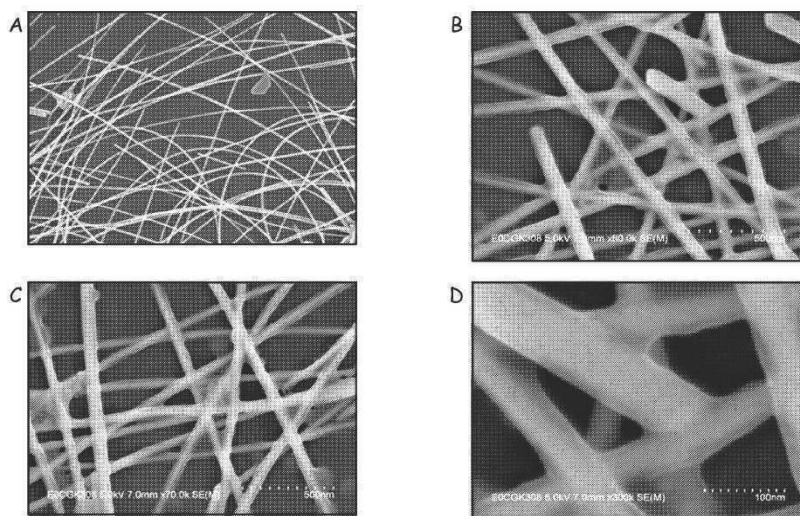
도면11



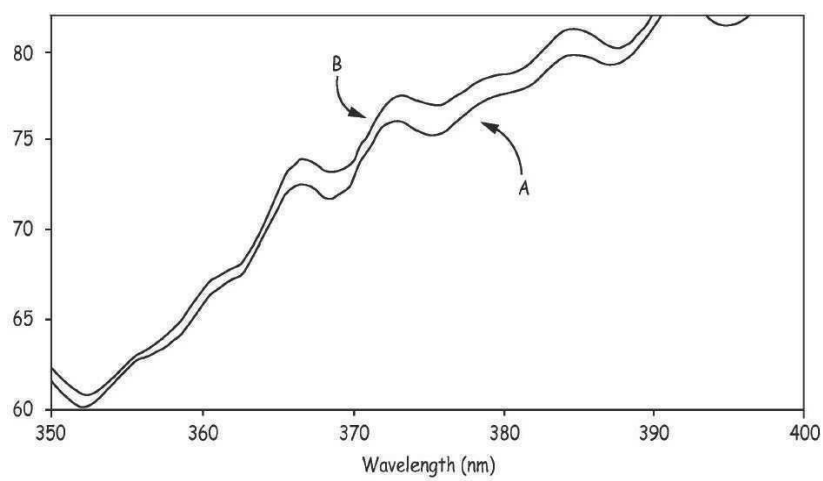
도면12



도면13



도면14



도면15

